Zur Photochemie der Cycloadditionen

Photoreaktionen von Phenanthrenchinon, Durochinon und Acenaphthylen mit Sauerstoff, Kohlenwasserstoffen und ungesättigten Verbindungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

ILSE-MARIA HARTMANN, geb. SEEGER
aus Duisburg

Göttingen
1964

D 7

ZUR PHOTOCHEMIE DER CYCLOADDITIONEN

Photoreaktionen von Phenanthrenchinon, Durochinon und Acenaphthylen mit Sauerstoff, Kohlenwasserstoffen und ungesättigten Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Ilse-Maria Hartmann, geb. Seeger
aus Duisburg

Göttingen 1964

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit wurde von September 1960 bis Februar 1963 in der Abteilung Strahlenchemie am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G.O. SCHENCK durchgeführt.

Referent: Prof. Dr. G.O. SCHENCK
Korreferent: Prof. Dr. H. BROCKMANN

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1964

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G.O. SCHENCK, danke ich für viele nützliche Anregungen während der Anfertigung und Auswertung dieser Arbeit sowie für großzügige finanzielle Unterstützung.

Herr Dr. G. PFUNDT trug wesentlich zu meiner Einarbeitung in das Gebiet der Photochemie der Chinone bei; ihm danke ich außerdem für ausgedehnte Diskussionen und wertvollen Gedankenaustausch über spektroskopische Probleme.

ZUR PHOTOCHEMIE DER CYCLOADDITIONEN:

Photoreaktionen von Phenanthrenchinon, Durochinon und Acenaphthylen mit Sauerstoff, Kohlenwasserstoffen und ungesättigten Verbindungen

EINLEITUNG

- o Zur Photochemie der Chinone 1
- o Zur Fragestellung 2

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE 4

THEORETISCHER TEIL

A. Photoreaktionen des Phenanthrenchinons

1. Photoxydationen von 1.2-Dicarbonylverbindungen mit O_2 zu Säuren und Säurederivaten

1.1 Frühere Befunde 11

1.2 Verhalten von o-Chinonen (Phenanthrenchinon und Acenaphthenchinon)

1.21 Zur präparativen Methodik der Aufarbeitung von Oxydationsprodukten des Phenanthrenchinons 11

1.22 Umwandlungsprodukte und Beteiligung des Lösungsmittels 12

1.3 Verhalten von 1.2-Diketonen (Benzil und Anisil) 12

1.4 Diskussion der Reaktionsmechanismen für die Photoxydation von 1.2-Dicarbonylverbindungen in Benzol

1.41 Vorbemerkung 14
1.42 Zur Photoxydation von Benzil 14
1.43 Zur Photoxydation des Phenanthrenchinons 15
1.44 Zur Photoxydation des Acenaphthenchinons 17
1.45 Schlußfolgerungen 17

2. RH-substituierende Photoadditionen von Phenanthrenchinon an Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Phenanthronolderivaten

2.1 Ausgangspunkt 17
2.2 Präparative Befunde 19
2.3 Eigenschaften und Struktur des o- und p-Xyloladduktes 19
2.4 Oxydative Spaltung des o-Xyloladduktes mit O_2 bei Belichtung sowie mit Peressigsäure 24

3. Photochemische Cycloadditionen von Phenanthrenchinon an α,β-ungesättigte Ketone unter Bildung von SCHÖNBERG-Addukten

3.1 Ausgangspunkt 26
3.2 UV-spektroskopische Vorversuche 26
3.3 Präparative Versuchsergebnisse 28
3.4 Einfluß der Substituenten auf das Eintreten der Reaktion 29
3.5 Eigenschaften und Struktur der SCHÖNBERG-Addukte 30

4. Versuche zur Cycloaddition von Phenanthrenchinon an Thymin und Uracil in Dioxan

4.1 Isolierung und Identifizierung eines Phenanthrenhydrochinonmonoäthers 32

5. 1.4-Cycloaddition von Phenanthrenchinon an Triphenylphosphin

5.1 Zur Fragestellung 33

5.2 Präparative thermische und photochemische Darstellung eines Phenanthrenchinon/Triphenylphosphinadduktes 34

5.3 Eigenschaften und Struktur des Additionsproduktes 35

B. Photochemische Sensibilisierungs- und Cycloadditionsreaktionen mit Durochinon und Benzophenon

1. Versuche zur photochemischen C_4-Cycloaddition von Durochinon an aliphatische und cyclische Olefine

1.1 C_4-Cycloadditionen von Durochinon an Diisobutylen, Vinyläthyläther, Vinylacetat und d-Carvon 37

1.2 Eigenschaften der Cycloaddukte 39

1.3 Spektroskopische Aussagen über die Struktur der Cycloaddukte 39

1.4 Zur Konkurrenz von Durochinon und Benzophenon bei der Cycloaddition an Diisobutylen (2.4.4-Trimethylpenten-(1) 44

1.5 Chemische und spektroskopische Beschreibung eines neuen Adduktes zwischen Benzophenon und Diisobutylen (2.4.4-Trimethylpenten-(1) 45

2. Versuche zur photochemischen C_4-Cycloaddition von Durochinon an arylsubstituierte Olefine

2.1 Darstellung und Eigenschaften der 1.2-Cycloaddukte von Durochinon an Styrol und Styrolderivate 45

2.2 Spektroskopische Befunde als Hinweise auf die Adduktstrukturen 46

2.3 Zur Cycloaddition von Durochinon an Acenaphthylen 47

C. Strahlenchemische Reaktionen des Acenaphthylens

1. Photochemische Dimerisation und Rückspaltung

1.1 Bisherige Untersuchungen 48
1.2 Eigener Ausgangspunkt 51
1.3 Dimerisation und Rückspaltung bei Belichtung unter Argon 52
1.4 Über die unterschiedliche Beeinflussung der Photodimerisation und Photorückspaltung durch Sauerstoff 54
1.5 Zusammenfassung der Befunde 56

2. Photoreaktionen in Gegenwart von Durochinon

2.1 Vorbemerkung 57
2.2 Erörterung der Einstrahlungsverhältnisse 57
2.3 Isolierung und Eigenschaften eines C_4-Cycloadduktes von Durochinon an Acenaphthylen 59
2.4 Spektroskopische Verfolgung des Adduktzerfalls in Lösung (UV-spektroskopisch) und in Festsubstanz (IR-spektroskopisch) 60
2.5 Zur Struktur des Cycloadduktes 63
2.6 Präparative Befunde für die Photodimerisation 67
2.7 Prüfung einer Sensibilisatorwirkung von Durochinon durch selektive Einstrahlung 69
2.8 Veränderung der Produktverteilung durch Zusatz von Addukt bei der Belichtung von Acenaphthylen 71
2.9 Einfluß von angeregtem Durochinon auf die Rückspaltung von cis- und trans-Cyclobutadiacenaphthylen 73
2.10 Einfluß von Sauerstoff auf Dimerisation und Rückspaltung in Gegenwart von Durochinon 75
2.11 Zum Lösungsmitteleinfluß auf die unsensibilisierte, durch Rose Bengale sensibilisierte und durch Durochinon katalysierte photochemische Dimerisation des Acenaphthylens 77
2.12 Zusammenfassung der Befunde 78

3. Photodimerisation und Retrodimerisation in Gegenwart von Benzophenon

3.1 Ausgangspunkt 79
3.2 Diskussion der Einstrahlungsbedingungen 79
3.3 Präparative Befunde 81
3.4 Versuchsergebnisse bei selektiver Einstrahlung in das Acenaphthylen 83
3.5 Einfluß von Benzophenon auf die photochemische Spaltung von cis- und trans-Cyclobutadiacenaphthylen und die Rückdimerisation des entstandenen Acenaphthylens 83
3.6 Hemmung der Dimerisation und Retrodimerisation in Gegenwart von Benzophenon und Sauerstoff 85
3.7 Zusammenfassung der Befunde 86

4. Dimerisation, Adduktbildung und Rückspaltung mit γ-Strahlen

4.1 Ausgangspunkt 87
4.2 Bestrahlung von Benzol 87
4.3 Bestrahlung von Acenaphthylen in Benzol 88
4.4 Dimerisation und Adduktbildung in Gegenwart von Durochinon 89
4.5 Hemmung der Dimerisation durch Zusatz von Benzophenon 89
4.6 Zur strahlenchemischen Spaltung von cis- und trans-Diacenaphthylen und Rückdimerisation des entstandenen Acenaphthylens 89
4.7 Hemmung der Rückdimerisation durch Benzophenon bei der strahlenchemischen Spaltung von cis- und trans-Diacenaphthylen 90
4.8 Übersicht über die G-Werte der Dimerisation zum tr-Dimeren bzw. die Rückspaltung des tr-Dimeren 91
4.9 Diskussion der Versuchsergebnisse 91

5. Diskussion der Reaktionsmechanismen für die unsensibilisierte, sensibilisierte und katalysierte Photodimerisation

5.1 Zusammenfassung der bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus der unsensibilisierten Acenaphthylendimerisation 93

5.2 Eigene Befunde 96

5.3 Diskussion der bekannten Vorstellungen unter Berücksichtigung eigener Befunde

a) Für die unsensibilisierte Acenaphthylendimerisation 96

b) Für die Dimerisation und Adduktbildung des Acenaphthylens in Gegenwart von Durochinon 97

5.4 Vorschläge für andere Reaktionsfolgen 98

5.5 Diskussion des 1- bzw. 2-stufigen Reaktionstyps und biradikalischer Abgabeprozesse im Hinblick auf experimentelle Befunde

a) ohne Durochinon 99

b) in Gegenwart von Durochinon 100

c) in Gegenwart von Benzophenon 101

5.6 Deutung der Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt relaismechanistischer Vorstellungen 102

6. Zum Mechanismus der Dimerenspaltung 103

D. Literaturverzeichnis 104

EXPERIMENTELLER TEIL A 113

EXPERIMENTELLER TEIL B 128

EXPERIMENTELLER TEIL C 142

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung	Darstellung	Seite
1	Charakteristische UV-Absorptionen eines SCHÖNBERG-Adduktes und eines Phenanthronolderivates	20
2	UV-spektroskopische Darstellung der Adduktbildung zwischen Phenanthrenchinon und Mesityloxyd	27
2 a	UV-Spektrum des SCHÖNBERG-Adduktes von Phenanthrenchinon an Mesityloxyd	27
3	UV-spektroskopische Darstellung der Adduktbildung zwischen Phenanthrenchinon und Piperiton	27
3 a	UV-Spektrum des SCHÖNBERG-Adduktes von Phenanthrenchinon an Piperiton	27
4	NMR-Spektrum des 1:1-Adduktes von Durochinon an Vinylacetat in Deuterochloroform	42
5	NMR-Spektrum des 1:2-Adduktes von Durochinon an Vinylacetat in Deuterochloroform	43
6	Vergleichende Übersicht über die UV-Spektren von Acenaphthylen, Durochinon, den dimeren Cyclobutanderivaten und dem Durochinon/Acenaphthylenaddukt in Benzol	58
7	UV-spektroskopische Darstellung des photochemischen Durochinon/Acenaphthylenadduktzerfalls in Chloroform	60
8	UV-spektroskopische Darstellung des photochemischen Durochinon/Acenaphthylenadduktzerfalls in Benzol	61

Abbildung	Darstellung	Seite
9	IR-spektroskopische Darstellung des photochemischen Durochinon/Acenaphthylen-adduktzerfalls in Kaliumbromid	63
10	UV-Spektrum des Durochinon/Acenaphthylenadduktes	64
11	Vergleichende Übersicht über die UV-Spektren von Acenaphthylen, Durochinon, Acenaphthen und dem Durochinon/Acenaphthylenaddukt	65
12	NMR-Spektrum des Durochinon/Acenaphthylenadduktes	66
13	Vergleichende Übersicht über die UV-Spektren von Acenaphthylen, den dimeren Cyclobutanderivaten und Benzophenon in Benzol	80

Allgemeine Hinweise

Abbildungen, Tabellen und Strukturformeln wurden fortlaufend numeriert, ein Verzeichnis der Abbildungen befindet sich am Schluß des Inhaltsverzeichnisses.

Die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche wurden in der durch die Abhandlung im theoretischen Teil (TA, TB, TC) vorgegebenen Reihenfolge geordnet und in der gleichen Weise (EA, EB, EC) bezeichnet.

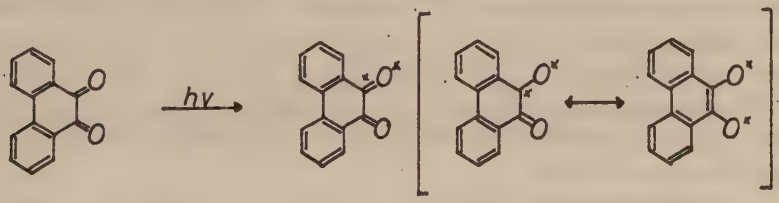
Literaturhinweise - Bezifferung in runden Klammern -, wurden am Schluß des theoretischen Teils unter D (alphabetische Reihenfolge der Autorennamen) zusammengestellt.

Einleitung

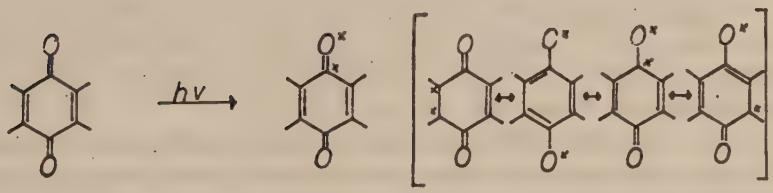
Zur Photochemie der Chinone

Auf Grund der Eigenschaften belichteter Chinone muß man annehmen, daß diese als phototrop isomere Biradikale vorliegen (98). Als übergeordnetes Symbol der mesomeren Elektronenstrukturen ist das Q^{rad} oder .Q. anzusehen, das aber keinerlei Aussagen über die Spineinstellung der Radikalelektronen noch über ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit im angeregten Molekül macht.

Wie aus Schema I und II ersichtlich, ist sowohl für o- wie p-Chinone die Möglichkeit zur Ausbildung von Grenzformen mit C- und O-Radikalstellen am chinoiden Ringsystem gegeben +).



SCHEMA I



SCHEMA II

Man fand hingegen, daß der C- wie O-Radikalcharakter bei verschiedenen Chinonen im angeregten Zustand verschieden stark ausgeprägt ist.

So stellte man z. B. fest, daß Chinone, die die Fähigkeit zur photosensibilisierten O_2-Übertragung haben, bevorzugt C-Radikalstellen ausbilden, während diejenigen mit stark photodehydrierender Wirkung zur bevorzugten Ausbildung von O-Radikalstellen neigen (69).

+) Auf die Darstellung der Grenzstrukturen mit C-Radikalstellen an den aromatischen Ringen wurde bewußt verzichtet.

Es existieren hier auch Grenzfälle, in denen je nach Art des Reaktionspartners auch die anderen mesomeren Grenzstrukturen am Reaktionsgeschehen maßgeblich beteiligt sind. So konnten u.a. in letzter Zeit Vierringaddukte von Styrol, Stilben und Acenaphthylen an Chloranil wahrscheinlich gemacht werden (86), für die ein 1.2-C-Biradikal des Chinons als Reaktionspartner Voraussetzung ist. Da Chloranil stark dehydrierend wirken kann, wäre zu erwarten gewesen, daß O-Radikaläquivalente abgesättigt worden wären.

O-Radikalstellen haben aber ebenso wie N-Radikalstellen die Tendenz, innerhalb der Mesomeriemöglichkeiten zu verschwinden und dabei die am wenigsten elektroaffinen C-Radikalstellen freizumachen (103). Aus dieser Sicht heraus betrachtet ist die C_4-Ringbildung des Chloranils nicht unverständlich.

Als Grenzfall darf andererseits auch das Durochinon gelten, daß als Sensibilisator für photochemische O_2-Übertragungen (69,70,109,135, 144) bevorzugt Addukte bilden sollte, die mit der Ausbildung von 1.2-C-Biradikalen zu erklären sind. Anstelle des erwarteten C_4-Cyclodimeren fand man nach Belichtung in Äthanol neben Durohydrochinon (55, 144) aber ein Dimeres, dessen Struktur sich mit dem v. PECHMANN'schen Didurochinon (137) identisch erwies und ein Hydroxychroman darstellt.

Zur Fragestellung

Während man bei den meisten Chinonen Hinweise dafür gefunden hat, daß alle Grenzformen des Q^{rad} reagieren können, schien das Phenanthrenchinon bisher eine Ausnahme zu machen. Es waren nur Additionsprodukte bekannt, die O-Radikalstellen als Voraussetzung hatten (69, 98, 101, 103).

Ziel dieser Arbeit war es nun, bisher unbekannte, kurzlebige biradikalische Zwischenprodukte des Phenanthrenchinons durch Adduktbildung abzufangen und aus den Strukturen der Reaktionsprodukte Hinweise für den Verlauf und die Art der Chinoäddition zu erhalten.

Durochinon erwies sich im Rahmen unserer photochemischen Untersuchungen als eine in jeder Hinsicht sehr interessante Substanz. Die bisher beobachteten, im einzelnen oft noch nicht ganz geklärten Reaktionsweisen bei Belichtung mit ungesättigten Verbindungen sind folgende:

a) Durochinon als Sensibilisator für die photochemische O_2-Übertragung (α-Terpinen (69); Tetramethyläthylen (135); 2.5-Dimethylfuran (144); Dimethylsulfoxyd (70); Dibenzylsulfid (70).

b) Durochinon als Sensibilisator bei symmetrischer Cyclomerisation des α-Phellandrens (144).

c) Durochinon als Sensibilisator bei gemischter Cyclomerisation des Maleinsäureanhydrids in Benzol (73).

d) Durochinon als dienophile Komponente für Addukte vom Diels-Alder-Typ, die zu Käfigverbindungen führen: α-Phellandren, 1.3-Cyclohexadien, Maleinsäureanhydrid/Benzoladdukt (69,73).

e) Durochinon als Dehydrierungsmittel: Äthanol (144), α-Terpinen (144), Cycloheptatrien (113).

f) Durochinon als Desensibilisator der durch Rose Bengale bewirkten Photoreaktionen z. B. auch der O_2-Übertragungen (112).

Das Ziel weiterer Untersuchungen war, andere Reaktionen aufzufinden und Erfahrungsmaterial zu sammeln, um Gesetzmäßigkeiten festzustellen, die einen photochemischen Umsetzungsverlauf von Durochinon mit Olefinen vorherbestimmen lassen.

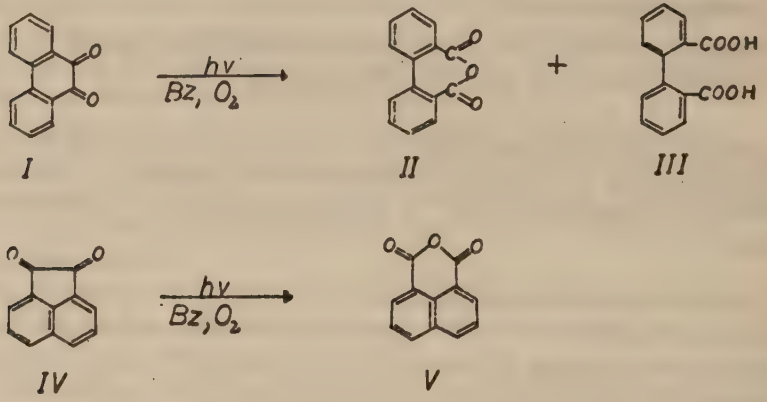
Bei der photochemischen Dimerisation des Acenaphthylens in Gegenwart von Durochinon kann neben einer starken Dimerisation des Kohlenwasserstoffes auch eine Addition des Chinons an Acenaphthylen stattfinden. Für die Klärung der verschiedenen Funktionen des Durochinons war es wichtig, die Reaktionsweise des Chinons speziell bei dieser Umsetzung genauer zu erhellen und sie mit sensibilisierten Vorgängen zu vergleichen.

So wurden im Teil A dieser Arbeit Umsetzungen mit Phenanthrenchinon, im Teil B Reaktionen mit Durochinon durchgeführt, während im Teil C der Versuch unternommen wurde, unter definierten Einstrahlungsbedingungen die Dimerisation des Acenaphthylens unter Argon und unter Sauerstoff mit und ohne Durochinon und in Gegenwart eines Sensibilisators wie Benzophenon experimentell eindeutig zu verfolgen. Hieraus sollten Rückschlüsse auf den Machanismus der Dimerisation und Adduktbildung des Acenaphthylens in Gegenwart von Durochinon gezogen werden können.

Zusammenfassung der Ergebnisse

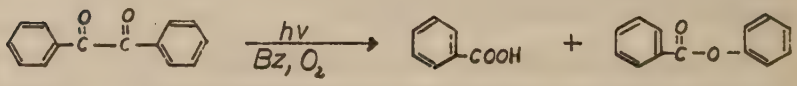
A. Photoreaktionen des Phenanthrenchinons

Die Photoxydationen von Phenanthrenchinon (I), Acenaphthenchinon (IV) sowie die der ähnlich strukturierten Dicarbonylverbindungen Benzil (VI) und Anisil (IX) mit O_2 in Benzol führen unter Einbau eines O-Atoms und Anlagerung von Wasserstoff zu Säuren und ihren Derivaten.

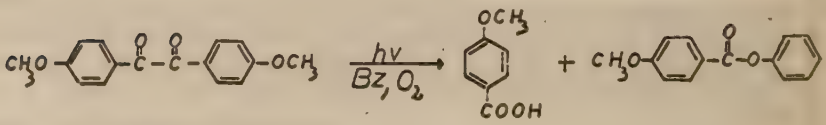


I II III

IV V



VI VII VIII



IX X XI

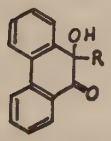
Durch die Isolierung von Anissäure (X) und Anissäurephenylester (XI) bei der Photoxydation von Anisil (IX) in Benzol konnte ich sicherstellen, daß der Wasserstoff der entstandenen Säure (X) aus dem Lösungsmittel und nicht aus dem

eingesetzten, aromatisch substituierten Diketon stammte. Für die Bildung von Diphensäure (III) bei der Photoxydation von Phenanthrenchinon (I) kann man in Analogie zur Photoxydation des Anisils (IX) ebenfalls eine Dehydrierung des Benzols annehmen.

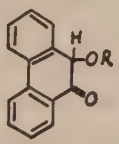
Für die Formulierung des Mechanismus der Reaktion ist es unerläßlich anzunehmen, daß C-Radikaläquivalente der Chinone bzw. Ketone abgesättigt werden

Die Vermutung, daß entgegen den bisher gültigen Vorstellungen auch bei Photoreaktionen des Phenanthrenchinons kurzlebige Zwischenprodukte mit C-Radikalqualität in Erscheinung treten können, wird durch den katalytischen Sauerstoffeffekt gestützt, der von G. PFUNDT (86) bei der Photoaddition von Phenanthrenchinon an o-Xylol bemerkt wurde.

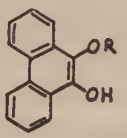
Das bei dieser Reaktion erhaltene Addukt, dem früher (6,74, 77, 134) die tautomeren Hydrochinonmonoätherstrukturen XII a oder b zuerteilt worden waren, hat, wie ich durch die Acetylierung und spektroskopische Untersuchungen des Acetates zeigen konnte, in Wahrheit eine Phenanthronolstruktur gemäß XII.



XII



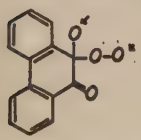
XIIa



XIIb R = o-Xylyl

Die in Gegenwart von katalytischen O_2-Mengen ablaufende Phenanthronolbildung wird bisher wie folgt gedeutet (86):

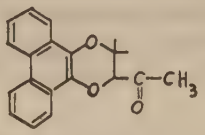
Als kurzlebiges Zwischenprodukt entsteht das O_2-Adduktbiradikal XIII, welches keine mesomere Grenzform mit einer C-Radikalstelle am Sauerstoffatom der zweiten Carbonylgruppe bilden kann. Die Umwandlung von XIII zum Endprodukt XII soll nur durch Umsetzung mit R-H in einer Mehrzentrentermination möglich sein und nicht als mehrstufige Reaktionsfolge.



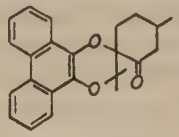
XIII

Die von A. SCHÖNBERG (126, 127, 128, 134) gefundene, quantitativ verlaufende "SCHÖNBERG-Reaktion" zwischen o-Chinonen sowie 1.2-Diketonen und

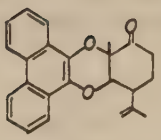
aromatisch substituierten Olefinen kann auch auf aliphatische Olefine übertragen werden (86). Hierbei treten jedoch außerdem Nebenreaktionen ein. Ich konnte zeigen, daß in gleicher Weise auch α,β-ungesättigte Ketone wie Mesityloxyd (XIV), Pulegon (XV), Carvon (XVI) und Piperiton (XVII) an Phenanthrenchinon addiert werden können. Die Ausbeute ist umso größer je intensiver die Elektronendichte an der in Konjugation zur Carbonylgruppe stehenden Doppelbindung - z. B. durch Methylsubstitution - ist.



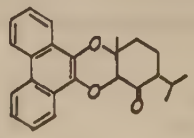
XIV



XV

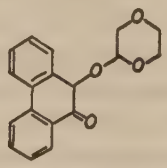


XVI



XVII

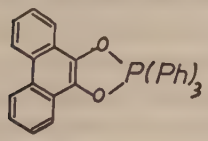
Eine Photoaddition von Phenanthrenchinon an Uracil oder Thymin in Dioxan gelang nicht. Stattdessen erhielt ich das auch von M.C. RUBIN (96) beschriebene 1:1-Addukt von Phenanthrenchinon an Dioxan, dem nach spektroskopischen Befunden (UV- u. IR-Spektrum) eine Phenanthrenhydrochinonmonoätherstruktur (XVIII) zukommt.



XVIII

Durch die thermische und photochemische Darstellung eines 1:1-Adduktes zwischen Phenanthrenchinon und Triphenylphosphin mit der cyclischen Struktur XX wurde ein Phosphoranalogon zum bereits bekannten Phenanthrenchinon-SO_2-Addukt (100) isoliert. Diese Photoreaktion ist außerdem die erste photochemische

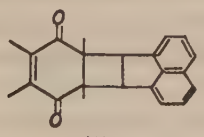
Addition von Phenanthrenchinon an trivalenten Phosphor.



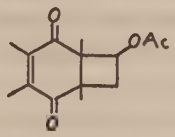
IXX

B. Photochemische Sensibilisierungs- und Cycloadditionsreaktionen mit Durochinon und Benzophenon

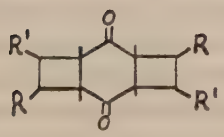
Durch die Isolierung weiterer C_4-Cycloadditionsprodukte von Durochinon an aliphatische und aromatisch substituierte Olefine konnte ich sicherstellen, daß die im Mülheimer Arbeitskreis von W. METZNER (75) isolierten Addukte von Durochinon an Cumaron und Inden keine Sonderfälle einer derartigen Addition darstellen. Mit Sicherheit konnte ich je ein 1:1-Addukt von Durochinon an Vinylacetat (XXI) und Acenaphthylen (XX) sowie je ein 1:2-Addukt von Durochinon an Vinylacetat, Vinyläthyläther, Styrol, tr-ß-Methylstyrol, Anethol und Isosafrol darstellen. Die 1:2-Addukte enthalten ein tricyclisches Decandionsystem vom Typ XXIIa oder b. Über die Art der Ringverknüpfung und der Stellung der Substituenten zueinander lassen die Kernresonanzspektren aber noch keine sichere Deutung zu.



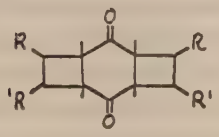
XX



XXI



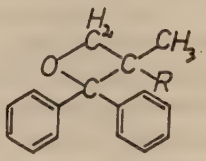
XXII a



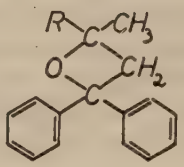
XXII b

Mit Ausnahme der Addition von Durochinon an Styrol und Acenaphthylen, die einheitlich in Bezug auf die Vierringbildung verläuft, und deshalb mit der von METZNER gefundenen Addition von Durochinon an Cumaron, die quantitativ zu zwei isomeren 1:2-Addukten führt, verglichen werden kann, muß angenommen werden, daß neben der Vierringbildung noch andere Reaktionen des Durochinons (eventuell auch eine Copolymerisation) ablaufen. Welcher Art diese Reaktionen sind, konnte bisher nicht gesichert werden. Durohydrochinon oder Didurochinon ließen sich bei keiner der beschriebenen Photoadditionen von Durochinon an die erwähnten Olefine nachweisen.

Angeregtes Durochinon kann mit Diisobutylen ein 1:1-Addukt bilden. In Gegenwart von angeregtem Benzophenon findet eine Konkurrenzreaktion statt, die hauptsächlich zu einem 1:1-Addukt zwischen Benzophenon und Diisobutylen führt, dem auf Grund spektroskopischer Befunde Struktur XXIII a oder b zuerteilt werden muß. Benzpinakon wurde nicht isoliert.



XXIIIa



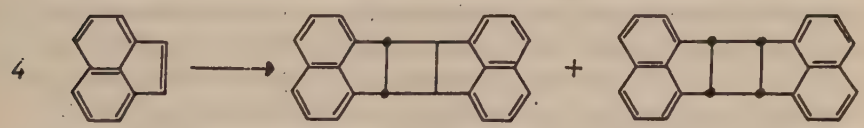
XXIIIb

Die Belichtung von Benzophenon in Abwesenheit von Durochinon führt in vergleichbarer (vergleichbar zum Versuch mit Durochinon) Ausbeute ebenfalls zum 1:1-Addukt XXIII. Daneben entsteht aber Benzpinakon. Durochinon hemmt also die Benzpinakonbildung.

Durch die Isolierung eines 1:1-Adduktes zwischen Benzophenon und Diisobutylen wurde zum ersten Male ein disubstituiertes Olefin an ein Keton addiert. Bisher waren nur die auf Arbeiten von PATERNO (82) und BÜCHI (18) zurückgehenden cyclischen Addukte von Benzophenon an tri- und tetrasubstituierte Olefine und die von KHARASCH (68) beschriebenen Additionsverbindungen von Aldehyden an monosubstituierte, endständige olefinische Doppelbindungen bekannt.

C. Strahlenchemische Reaktionen des Acenaphthylens

Die photochemische Dimerisation des Acenaphthylens führt im molaren Konzentrationsbereich um 10^{-1} unter Sauerstoffausschluß und bei Bestrahlung mit gefiltertem Licht (keine Rückspaltung der Reaktionsprodukte) zu den isomeren Cyclobuta-diacenaphthylenen (XXV u. XXVI) im Verhältnis 1:1.



XXIV XXV XXVI

Dieses Isomerenverhältnis läßt sich vollständig zugunsten des cis-Dimeren verschieben, wenn die Belichtung in einem intensiven Sauerstoffstrom oder in Hexan als Lösungsmittel unter Argon erfolgt.

Die Sauerstoffempfindlichkeit der Reaktion in Benzol, die zu einer vollständigen Inhibierung der Dimerisation zum tr-Dimeren führt, stützt die Vermutung von A. MUSTAFA (80) und G.O. SCHENCK (104), daß angeregtes Acenaphthylen C-Biradikale ausbildet.

Angeregtes Benzophenon sensibilisiert die Dimerisation des Acenaphthylens zum cis- und trans-Dimeren. Der Reaktionsverlauf kann durch eine Zwischenreaktionssensibilisation über Photoadduktbiradikale nach dem Prinzip rein biradikalischer, photosensibilisierter O_2-Übertragungen ablaufen (C 5.6).

Durochinon "katalysiert" stereospezifisch schon in niedriger Konzentration (10^{-2}, keine Absorption) die Dimerisation des Acenaphthylens zum tr-Dimeren. Angeregtes Durochinon bildet mit Acenaphthylen ein 1:1-Addukt (XX), das ebenfalls die Acenaphthylendimerisation "katalysiert".

Die bisher unbekannte "katalysierte" Photodimerisation, die ihr Analogon möglicherweise in der durch O_2 katalysierten o-Xyloladduktbildung hat, kann bis jetzt am besten mit einer Zwischenreaktionskatalyse (C 5.6) beschrieben werden. Nach G.O. SCHENCK (121, 122) ordnen sich die Mechanismen der Zwischenreaktions-Katalyse und -Sensibilisation zwanglos dem Begriff der Zwischenreaktions-relaismechanismen unter.

Die von R. WOLGAST (144) gefundene, durch Rose Bengale in Methanol sensibilisierte Acenaphthylendimerisation läßt sich nach meinen Ergebnissen ebenfalls in Dioxan durchführen. Dagegen sieht es so aus, als ob ein Zusatz von katalytischen Mengen Durochinon die Acenaphthylendimerisation in methanolischer Lösung nicht beeinflussen würde.

Bei Einstrahlung mit ungefiltertem Licht kann neben der Dimerisation des Acenaphthylens gleichzeitig eine photochemische Rückspaltung der Dimeren ablaufen. Die Quantenausbeute für die Spaltung des cis- wie tr-Cyclobutadiacenaphthylens ist nach spektroskopischen Befunden gleich. In Gegenwart von angeregtem Durochinon, angeregtem Benzophenon und Sauerstoff wird die cis-Dimerenspaltung stärker beschleunigt als die trans-Dimerenspaltung. Unter Ausnutzung dieses Effektes und dem der stereospezifischen Sensibilisierung der Dimerisation des Acenaphthylens durch Benzophenon kann man bei Belichtung des Acenaphthylens in Gegenwart von Benzophenon nach entsprechend langer Zeit einen nahezu 100-proz. Umsatz von Acenaphthylen zu tr-Cyclobutadiacenaphthylen erreichen.

Im Gegensatz zur photochemischen Dimerisation des Acenaphthylens führt die γ-Bestrahlung (Dosisleistung: 1.3×10^{6} rad/h^{-1}) hauptsächlich zu Polymerisationsprodukt. Daneben wird in guter Ausbeute (G-Wert: 0.21) das tr-dimere Cyclobutanderivat erhalten. Die strahlenchemische Reaktion ist durch einen Zusatz von Durochinon oder Benzophenon nicht zu beschleunigen. In Gegenwart von Durochinon tritt jedoch nebenbei geringfügig Adduktbildung ein.

Die Bestrahlung von tr-Cyclobutadiacenaphthylen führt zu Acenaphthylen und in geringer Menge zu Polymerisationsprodukten; die durch Bestrahlung initiierte Spaltung von cis-Cyclobutadiacenaphthylen läuft wesentlich schneller ab und führt in der Hauptsache zu Polymerisationsprodukten, daneben zu Acenaphthylen und in ganz geringer Menge zu tr-Diacenaphthylen.

A. Photoreaktionen des Phenanthrenchinons

1. Photoxydationen von 1.2-Dicarbonylverbindungen mit O_2 zu Säuren und Säurederivaten

1.1 Frühere Befunde

Bei Versuchen, Phenanthrenchinon in Benzolkohlenwasserstoffen wie Toluol, Äthylbenzol, Cymol, Cumol u.a. photochemisch zu oxydieren, gelangten A. BENRATH u. A. v. MEYER (5) zu Oxydationsprodukten der Kohlenwasserstoffe und zu Diphensäure als Oxydationsprodukt des Phenanthrenchinons.

Von G. PFUNDT (86) wurde die Oxydation zum ersten Male in Benzol durchgeführt. Er isolierte neben Diphensäure noch deren Anhydrid. Ein Oxydations- bzw. Reaktionsprodukt des Benzols wurde nicht gefaßt. Ebenso konnte keine sichere Aussage darüber gemacht werden, woher der Wasserstoff der entstandenen Diphensäure stammte und wie der Reaktionsverlauf zu formulieren sei.

Die Vermutung lag aber nahe, daß der O_2-Angriff an einer C-Radikalstelle des Phenanthrenchinons einsetzte, so daß Beiträge zur Aufklärung dieses Mechanismus für die Untersuchung der Fragestellung dieses Kapitels nützlich waren.

1.2 Verhalten von o-Chinonen (Phenanthrenchinon u. Acenaphthenchinon)

1.21 Zur präparativen Methodik der Aufarbeitung von Oxydationsprodukten des Phenanthrenchinons

Zur näheren Untersuchung des Reaktionsgeschehens bei der Belichtung von Phenanthrenchinon in Benzol unter Sauerstoff war es zunächst nötig, eine Methode zu finden, nach der Säure und Anhydrid mengenmäßig genauer erfaßt werden konnten. Die halbquantitative Bestimmung war bisher daran gescheitert, daß das nichtumgesetzte Phenanthrenchinon der Säure, die sowieso aus Wasser sehr schlecht kristallisiert, bei jeder Reinigungsoperation hartnäckig anhaftete.

Von mir wurde der eingedampfte Belichtungsextrakt in Äther aufgenommen. Das ätherunlösliche Anhydrid blieb zurück und konnte durch seinen Schmelzpunkt und IR-spektroskopisch identifiziert werden. Beim Digerieren des eingedampften Ätherextraktes mit wenig Chloroform fiel die Diphensäure aus, noch vorhandenes Phenanthrenchinon ging in Lösung. Lag nach kürzeren Belichtungszeiten neben

wenig Diphensäure noch viel Phenanthrenchinon vor, so wurde die Säure in Chloroformlösung an Kieselgel abchromatographiert.

Bei dieser Arbeitsmethodik ergab sich, daß immer doppelt so viel Säure wie Anhydrid entstanden war (36 % Säure, 18.2 % Anhydrid bez. auf einges. Phenanthrenchinon; 14-stdg. Belichtung von 2 g Phenanthrenchinon in 200 ccm Benzol unter O_2). Die gaschromatographische Prüfung des abdestillierten Benzols zeigte das Vorliegen von Diphenyl in sehr geringer Konzentration.

1.22 Umwandlungsprodukte und Beteiligung des Lösungsmittels

Wie beschrieben (A 1.1), entstehen bei der Photoxydation von Phenanthrenchinon in Benzol Diphensäure und ihr Anhydrid.

Als Wasserstoffdonator sollte bei dieser Reaktion neben Benzol auch Wasser (als Verunreinigung im hygroskopischen Benzol) dienen können. Wie eine Belichtung von Phenanthrenchinon unter Argon in wassergesättigtem Benzol aber ergab, tritt unter diesen Bedingungen keine Diphensäurebildung ein. Es ist demnach zu schließen, daß der Wasserstoff der Diphensäure aus dem Benzol stammt (weiterer Beweis s. A 1.3).

Die Belichtung einer Suspension von Acenaphthenchinon in Benzol unter Sauerstoff führt in 35-proz. Ausbeute zu Naphthalsäureanhydrid. Im Gegensatz zur Photoxydation von Phenanthrenchinon wurde hier nicht die der Diphensäure entsprechende Naphthalsäure gefunden. Ob diese schon während der Belichtung Wasser abspaltet, oder ob die Säure aus sterischen Gründen gar nicht erst entsteht, wurde nicht entschieden.

1.3 Verhalten von 1.2-Diketonen (Benzil, Anisil)

Die Oxydation des Phenanthrenchinons zur Diphensäure und zum Anhydrid erinnert formal an die BAEYER-VILLIGER-Oxydation. Da sich das o-Chinon also gleichzeitig wie ein 1.2-Diketon verhielt, lag es nahe zu untersuchen, ob dieses auf photochemischem Wege ähnliche Oxydationsprodukte ergeben würden.

In inerten Lösungsmitteln entstehen bei der BAEYER-VILLIGER-Oxydation aus 1.2-Diketonen Anhydride (54); in saurer Lösung werden Säuren gebildet (8, 59) und mit Äthylhydroperoxyd in alkalischer Lösung findet man die Äthylester (3).

Aus dem Belichtungsansatz von Benzil in Benzol unter Sauerstoff sollten also bei formal analoger Reaktion Benzoesäure bzw. Benzoesäureanhydrid zu isolieren sein.

Benzoesäure konnte zwar in einer Ausbeute von 57 % isoliert werden, anstelle des erwarteten Anhydrids fand ich aber in einer Ausbeute von 20 % (durch Titration 34 % s. E A 1.3) Benzoesäurephenylester. Außerdem enthielt der eingedampfte Belichtungsextrakt noch eine peroxydisch reagierende Komponente, die nicht isoliert wurde.

Bereits in A 1.2 wurde wahrscheinlich gemacht, daß der Wasserstoff bei der photochemischen Oxydation des Phenanthrenchinons aus dem Benzol stammte. Da auch bei der Benziloxydation wieder eine Säure entstand, lag es nahe, zur weiteren Untersuchung dieses Befundes auch noch das Anisil zu oxydieren. Wenn der Wasserstoff aus dem Benzol stammte, sollte der Benzoesäurephenylester entstehen, wenn er aus dem Methoxylrest des Anisils stammte, mußte der Anissäure-p-methoxyphenylester gefunden werden.

Neben 51.7 % Anissäure erhielt ich in 10.9-proz. Ausbeute den Phenylester der Anissäure.

Versuche, durch Variation des Lösungsmittels andersartige Reaktionsprodukte zu erhalten, schlugen fehl. Die Belichtung von Benzil in Toluol oder p-Xylol führte zu Benzoesäure, die von Anisil in Nitrobenzol zu Anissäure. Bei der Photoxydation von Anisil in Anisol konnte in spektroskopischer Menge neben Anissäure (83.2 %) noch ein Ester (ca. 2 %) nachgewiesen aber nicht isoliert werden.

Bekanntlich führt die thermische Reaktion von Dibenzoylperoxyd in Benzol in der Hauptsache zu Benzoesäure, Diphenyl und CO_2, als Nebenprodukt wird Benzoesäurephenylester gefunden (47). Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte einer Belichtung von Benzil in Gegenwart des Peroxyds ergab keine Erhöhung der Benzoesäureausbeute; ebenfalls konnte bei der Aufarbeitung einer unter O_2 belichteten benzolischen Lösung von Dibenzoylperoxyd keine Benzoesäure gefunden werden.

Es ist also ausgeschlossen, daß die gefundenen Reaktionsprodukte bei der Photoxydation von Benzil in einer thermischen Folgereaktion aus entstandenem Dibenzoylperoxyd gebildet werden. Weiterhin muß man schließen, daß Dibenzoylperoxyd nicht fähig ist, - ohne selbst angeregt zu werden -, mit angeregtem Benzil oder Benzilsauerstoffadduktbiradikalen Benzoesäure oder deren Ester zu bilden.

1.4 Diskussion der Reaktionsmechanismen für die Photoxydation von 1.2-Dicarbonylverbindungen in Benzol

1.41 Vorbemerkung

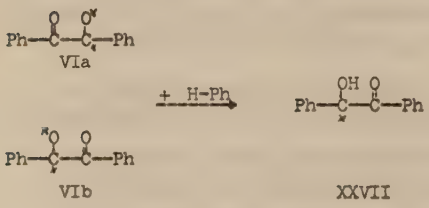
Die Photoxydation von Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon und Benzil in Benzol führt nicht zu analogen Reaktionsprodukten. Phenanthrenchinon bildet Diphensäure und Diphensäureanhydrid, Acenaphthenchinon nur Naphthalsäureanhydrid und Benzil Benzoesäure und Phenylbenzoat (analog Anisil: Anissäure und Anissäurephenylester).

Die Befunde bedeuten, daß entweder die Photoxydation jeder der genannten Dicarbonylverbindungen nach einem anderen Mechanismus verläuft oder aber, daß einzelne Reaktionsschritte eines gemeinsamen Mechanismus aus energetischen, sterischen oder anderen Gründen nicht ablaufen können.

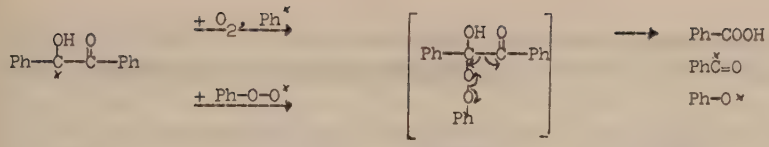
1.42 Zur Photoxydation von Benzil

Auf Grund der Bildung von Benzoesäure und Phenylbenzoat muß man annehmen, daß das angeregte Keton aus einer mesomeren biradikalischen Grenzform gemäß VIa oder VIb reagiert hat, also ein 1.2-C.O-Biradikal effektiv geworden ist.

Nimmt man als Primärschritt eine Dehydrierung des benzolischen Lösungsmittels an, so wäre ein Zwischenprodukt XXVIII dadurch zu erreichen, daß sich an die C-Radikalstelle von XXVII O_2 anlagert und darauf



ein Phenylradikal an die O-Radikalstelle herantritt. Zum anderen könnte das kurzlebige Phenylradikal selbst O_2 anlagern und sich mit XXVII zu XXVIII vereinigen.



XXVII XXVIII

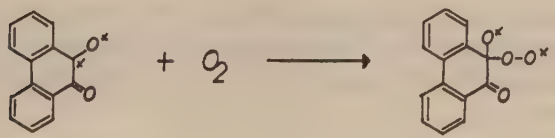
Durch Stabilisierung von XXVIII im angegebenen Sinne entsteht Benzoesäure (VII) während die Kombination der anderen radikalischen Spaltungsprodukte u.a. zu Phenylbenzoat (VIII) führen kann.

1.43 Zur Photoxydation des Phenanthrenchinons

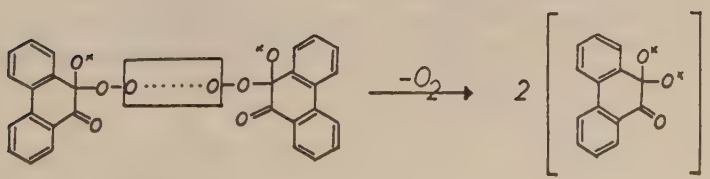
Für die Bildung von Diphensäure (III) und Diphensäureanhydrid (II) hat man ebenfalls anzunehmen, daß das Chinon aus einer biradikalischen Anregungsform (1.2-C.O-Biradikal) heraus reagiert hat.

Das Entstehen von Diphensäureanhydrid läßt vermuten, daß neben einer primären Dehydrierung des Benzols durch Ia zunächst auch eine Addition von O_2 an die C-Radikalstelle der Carbonylgruppe stattfinden kann.

Die einleuchtendste Erklärung für die Bildung von II aus XIII ist eine Dimerisation von XIII, nachfolgende Abspaltung von O_2 und Stabilisierung der radikalischen Spaltprodukte zu II.



Ia XIII

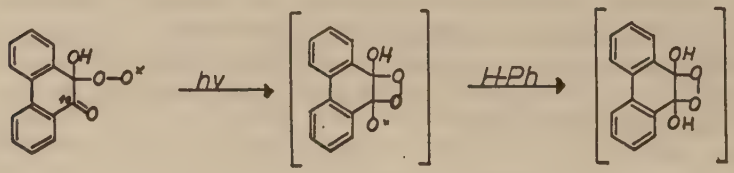


XXIX

Für das Cumolperoxyd wurde diese Reaktionsweise von G.A. RUSSEL (97) zuerst formuliert und später von P.D. BARTLETT mit markiertem O_2 bewiesen (139).

II

Um die Bildung des Reaktionsproduktes III zu erklären, ist die Annahme unerläßlich, daß beide Carbonylgruppen des Phenanthrenchinons nacheinander angeregt werden. Diese Annahme ist nicht so unwahrscheinlich wenn man bedenkt, daß die Photoxydation von Phenanthronolderivaten ebenfalls zu Diphensäure führt (86), da die Lichtfilterwirkung des Phenanthrenchinons im Laufe der Reaktion nachläßt.



XXX XXXI

Im gleichen Moment, wo sich bei der Anregung von XXX eine Radikalstelle am C-Atom-10 ausbildet, entsteht durch intramolekulare Scavangerwirkung das Semichinon XXXI, das sich nach erfolgter Dehydrierung zu Diphensäure (III) stabilisieren kann.

III

1.44 Zur Photoxydation von Acenaphthenchinon

Naphthalsäure ist eine sehr instabile Verbindung, die aus sterischen Gründen leicht zur Abspaltung von Wasser neigt. Da aber absolut keine Naphthalsäure gefunden wurde, ist es möglich, daß bei der Photoxydation von Acenaphthenchinon keine Dehydrierung des angeregten Chinons erfolgt. Nach Anlagerung von O_2 ist die Bildung von Naphthalsäureanhydrid (V) in der gleichen Weise denkbar wie die Entstehung von Diphensäureanhydrid.

1.45 Schlußfolgerungen

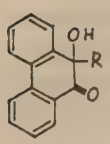
Die bei der Photoxydation von Dicarbonylverbindungen in Benzol gefundenen Reaktionsprodukte sind alle mit der Anlagerung von Sauerstoff an die C-Radikalstelle einer der beiden Carbonylgruppen zu erklären. Ob eine Dehydrierung des Lösungsmittels stattfindet und inwieweit dieses mit radikalischen Zwischenprodukten reagiert, scheint von der Reaktionsfähigkeit, insbesondere dem Redoxpotential aber auch von dem sterischen Aufbau der Dicarbonylverbindung abzuhängen.

2. R-H-substituierende Photoadditionen von Phenanthrenchinon an Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Phenanthronolderivaten

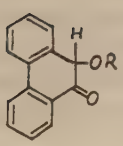
2.1 Ausgangspunkt

Die Bildung von Diphensäure und ihrem Anhydrid bei der Photoxydation des Phenanthrenchinons unterstützte die Vermutung, daß eine C-Radikalstelle des Chinons bei der Belichtung von Phenanthrenchinon unter Sauerstoff effektiv werden kann.

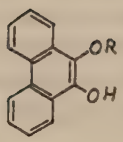
Eine derartige Möglichkeit war bereits von A. BENRATH und A. v. MEYER (6) auch für die photochemische Umsetzung von Phenanthrenchinon in Kohlenwasserstoffen in Betracht gezogen worden. Die Autoren schlugen folgende Strukturen für ein 1:1-Addukt aus Phenanthrenchinon und o-Xylol vor:



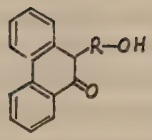
XII



XIIa



XIIb



XIIc

Bei den Formeln XIIb und XIIc soll es sich um tautomere Formen des Adduktes handeln, obwohl die Bindung einmal über den Sauerstoff (XIIb) in XIIc aber über den Kohlenstoff geknüpft ist.

Da Struktur XIIc einen Druckfehler enthielt, hat A. SCHÖNBERG (134) in seiner Monographie: "Präparative organische Photochemie" anstelle der Struktur XIIc das echte Tautomere XIIa korrigierend eingesetzt, zumal eine neuere Untersuchung von R.F. MOORE u. W.A. WATERS (77) für das p-Xyloladdukt an Phenanthrenchinon, - das ähnlich strukturiert sein sollte -, nach spektroskopischen Befunden auch auf eine Keto-Enoltautomerie im Sinne von XIIb mit XIIa schließen ließ. (74).

Das p-Xyloladdukt reagiert nach Angaben von MOORE und WATERS nicht mit Diazomethan. Trotzdem soll es im IR-Spektrum neben einer C=O- eine OH-Bande zeigen. Die Autoren vermuteten deshalb, daß die Verbindung hauptsächlich in der Ketoform vorliegt.

Dagegen wollen BENRATH und MEYER für das o-Xyloladdukt mehr Beweise dafür erbracht haben, daß das Addukt aus der Enolform heraus reagiert. So ist es beim Erwärmen in alkalischer Methanollösung löslich, bildet mit HBr in Eisessig Hydrochinon und wahrscheinlich eine flüchtige Bromverbindung. Beim Zusammenschmelzen mit Benzoesäure soll das Dibenzoat des Phenanthrenhydrochinons isoliert worden sein. Ein Phenylhydrazon konnte demgegenüber nicht eindeutig gefunden werden.

Für die Beantwortung der Fragestellung dieses Kapitels, ob Phenanthrenchinon reaktionsfähige C-Radikaläquivalente ausbilden kann, war es nun von großer Bedeutung, die undurchsichtigen bisherigen Befunde nachzuarbeiten, um eventuell

einer Verbindung der Struktur XII auf die Spur zu kommen, die eindeutig nur durch Anregung einer Carbonylgruppe am C- und O-Atom entstanden sein konnte.

2.2 Präparative Befunde

Durch viermonatiges Insolieren von 5 g Phenanthrenchinon in 10 g o-Xylol erhielten BENRATH u. v. MEYER (6) 6 g eines rohen Kristallbreis, der aus Ligroin umkristallisiert werden konnte. Dabei wurden hellgelbe Kristalle erhalten, die bei 148-149° schmolzen.

Zum gleichen Rohprodukt (gelb, Schmp.: 148°) gelangten wir[+] durch 7-stdg.s. Belichten von 2 g Phenanthrenchinon in 20 ccm o-Xylol und 200 ccm Benzol mit einer Quecksilberdampflampe in einer Tauchlampenanordnung bekannter Art (105) ohne ausdrücklichen Sauerstoffausschluß. Die Ausbeute konnte durch Erhöhung der o-Xylolkonzentration und Verkürzung der Belichtungszeit, weiterhin durch andere Einstrahlungsbedingungen unter Verwendung einer Filterglasapparatur (s.exp.T.) etwas variiert werden. Maximal erreichten wir eine Ausbeute von 41 % d. Th., bez. auf eingesetztes Phenanthrenchinon.

Im Gegensatz zu früheren Angaben kann das Addukt durch Umkristallisieren in Gegenwart von Aktivkohle farblos erhalten werden und schmilzt dann bei 154°.

Durch intensive Behandlung des Belichtungsrückstandes einer Bestrahlung von p-Xylol und Phenanthrenchinon in Benzol konnte auch das p-Xyloladdukt an das Chinon isoliert werden.[++] Die maximal zu erzielende Ausbeute war allerdings geringer als beim o-Xyloladdukt. Sie betrug im günstigsten Falle nur 28 %. Neben sehr viel braunen Schmieren wurden als Nebenprodukte nur Phenanthrenchinhydron und Phenanthrenchinon (nicht umgesetztes oder durch Oxydation von Phenanthrenhydrochinon entstanden) festgestellt.

2.3 Eigenschaften und Struktur des o- und p-Xyloladduktes

Das farblos erhaltene o-Xyloladdukt ist eine gut kristallisierende Verbindung, deren Analyse auf ein 1:1-Addukt von o-Xylol an Phenanthrenchinon paßt und deren chemische Eigenschaften mit denen des beschriebenen Adduktes übereinstimmen.

[+] Diese Versuche wurden gemeinsam mit Herrn Dr. G. PFUNDT durchgeführt.

[++] Herrn Dipl. Chem. PUDZICH gelang auch die Isolierung eines m-Xyloladduktes.

Das IR-Spektrum in KBr zeigt sowohl eine OH-Absorption bei 3460/cm als auch eine C=O-Frequenz bei 1681/cm. (Das Gleiche gilt für das p-Xyloladdukt).

Würde im Addukt eine Keto-Enol-Tautomerie vorliegen, so wäre zu erwarten, daß es im kristallinen Zustand nur entweder in Struktur XIIb oder in XIIa vorläge. Obwohl aber das Addukt aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert wurde, zeigte das IR-Spektrum sowohl in KBr als auch in CCl_4 C=O- und OH-Frequenz immer im gleichen Intensitätsverhältnis.

Auch das UV-Spektrum ist nicht mit der vorgeschlagenen Monoätherstruktur in Einklang zu bringen. Phenanthrenhydrochinon und alle seine bisher untersuchten Derivate - einschließlich der Schönbergaddukte - haben im nahen UV zwischen 26 500 u. 31 000/cm (Kurve 2, Abb. 1) charakteristische Schwingungsstrukturen, die aus drei Maxima im konstanten Abstand von 1400/cm bestehen und deren Extinctionskoeffizienten in allen Fällen zwischen 1000 u. 2000 cm^2 Mol^{-1} liegen. Im Spektrum des o- u. p-Xyloladduktes (Kurve 1, Abb. 1) fehlt diese bei einem Monoäther zu erwartende spektrale Charakteristik (86).

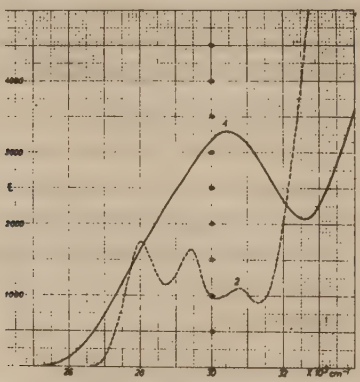
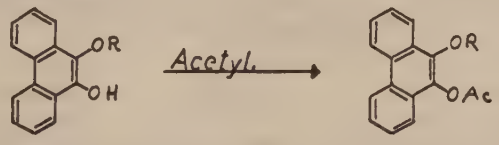


Abb. 1

Die typische blaue Fluoreszenz, die Phenanthrenhydrochinon und alle seine Derivate in benzolischer Lösung zeigen, weisen das o- u. p-Xyloladdukt nicht auf. Außerdem tritt keine Reaktion mit DPPH (Diphenylpikrylhydrazyl) ein. Falls nur ein geringer Anteil des Adduktes in der Monoätherform vorliegen würde, müßte man erwarten, daß der empfindliche Test mit DPPH positiv wäre.

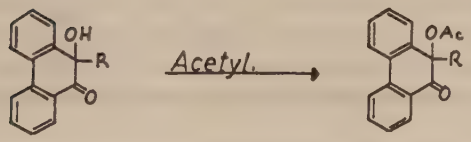
Bisher war es nicht gelungen, eindeutige chemische Derivate des Adduktes zu erhalten. Ich stellte ebenfalls fest, daß weder ein Chromsäureester des tertiären Alkohols (Struktur XII) noch ein Hydrazon oder 2.4-Dinitrophenylhydrazon zu erhalten sind. Dagegen konnte ich die Bildung eines Oxims wahrscheinlich machen. Durch Titration der frei werdenden Säure bei der Umsetzung des Adduktes mit Hydroxylaminhydrochlorid in der Wärme fand ich eine Umsetzung zu 80 %. Eine Isolierung des Adduktes gelang nicht.

Sowohl Struktur XII wie XIIb sollten ein Acetat bilden. Die Acetylierung gelang mir mit Acetylchlorid/Acetanhydrid in Dimethylanilin in einer Ausbeute von 90 %. Das IR-Spektrum des Acetates zeigt deutlich sichtbar eine konjugierte und eine unkonjugierte C=O-Frequenz, womit ein Acetat der Struktur XXXII ziemlich sicher ausgeschlossen werden kann.



XII b XXXII

R = o-Xylyl

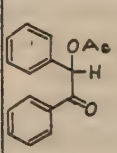
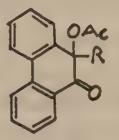


XII XXXIII

Stattdessen sprach das IR-Spektrum deutlich für ein Acetat mit der Struktur XXXIII, das von einem Addukt XII abgeleitet werden muß.

Ähnliche Strukturverhältnisse wie in XXXIII sollten im Benzoinacetat XXXIV vorliegen. Wie ein Vergleich der spektroskopischen Daten, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind, zeigt, stimmen die Absorptionen von XXXIII und XXXIV tatsächlich überein.

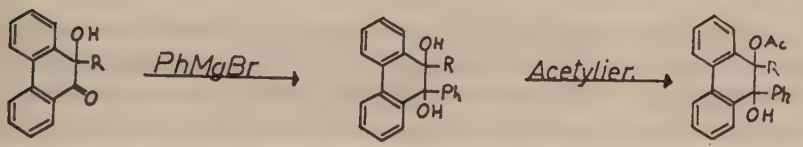
Tabelle 1

Benzoinacetat XXXIV	Adduktacetat XXXIII
	
IR-Spektren	
Esterbande: 1740/cm	1745/cm
Ketonbande: 1700/cm	1695/cm
UV-Spektren	
γ_{max} = 30 800/cm	γ_{max} = 30 400/cm Bz.
γ_{max} = 32 700/cm	γ_{max} = 32 600/cm

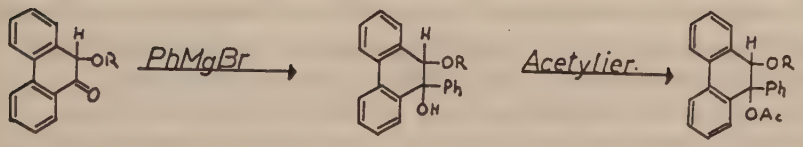
Zum weiteren Beweis der Struktur XII des o-Xyloladduktes wurde dieses mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt[+]. Dabei resultierte eine Verbindung $C_{28}H_{24}O_2$, die zwei aktive Wasserstoffe enthielt und der danach und nach ihrem IR-Spektrum Struktur XXXV zukommen muß.

[+] Dieser Versuch wurde von Herrn Dr. G. PFUNDT durchgeführt.

Die Umsetzung mit einem Addukt der Struktur XIIa sollte zu XXXVI geführt haben (1 aktiver Wasserstoff).



XII XXXV XXXVII



XIIa XXXVI XXXVIII

Bei der Acetylierung des Grignardproduktes wurde allerdings nur ein Monoacetat erhalten. Trotzdem kann diesem Struktur XXXVII zuerteilt werden; das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen einer freien OH-Gruppe. Beim Erhitzen des Acetates über seinen Schmelzpunkt hinaus tritt schon ab 160° ein starker Geruch nach Essigsäure auf und Indikatorpapier wird rot gefärbt. Das deutet auf eine Esterpyrolyse, die nur mit einem Acetat der Struktur XXXVII vereinbar ist (86).

Sowohl nach spektroskopischen als auch chemischen Befunden kann demnach die von BENRATH und v. MEYER vorgeschlagene Formel XIIb und XIIa ausgeschlossen werden. Demgegenüber gibt es keine Argumente gegen Struktur XII. Es lassen sich im Gegenteil alle erhaltenen Ergebnisse gut durch sie deuten. +)

+) Beim Zusammenfassen dieser Ergebnisse, die zum Teil bereits in der Dissertation von Herrn Dr. G. PFUNDT (86) niedergelegt sind, erschien eine Arbeit von M. RUBIN (96), in der darauf hingewiesen wird, daß die Struktur des p-Xyloladduktes - wie sie von MOORE und WATERS vorgeschlagen worden ist - falsch sei. Stattdessen wird ebenfalls die Phenanthronolstruktur in Betracht gezogen.

2.4 Oxydative Spaltung des o-Xyloladduktes mit O_2 bei Belichtung sowie mit Peressigsäure

Die photochemische Darstellung des o-Xyloladduktes wird durch geringe Mengen Sauerstoff katalysiert (86). Eine Belichtung unter einem intensiven Sauerstoffstrom führt dagegen in der Hauptsache zu Diphensäure und Diphensäureanhydrid.

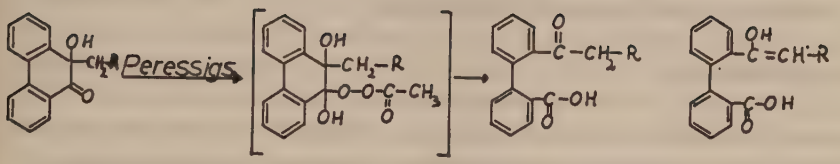
Belichtet man das o-Xyloladdukt in Benzol unter Sauerstoff, so registriert man ebenfalls eine Sauerstoffaufnahme und schon während der Belichtung fällt in schwach gelb gefärbten Flocken Diphensäure aus. Eine Aufarbeitung des Belichtungsansatzes nach 15 Stdn. ergab kein Addukt mehr. Stattdessen isolierte ich Diphensäure (34 % d. Th.). Da aus den als Nebenprodukt anfallenden braunen Schmieren keine weiteren kristallinen Substanzen erhalten werden konnten, wendete ich andere Oxydationsmethoden an, um einen Hinweis auf den Verlauf der Oxydation zu bekommen.

Eine Umsetzung mit Perjodsäure (23, 38, 39) führte nicht zum Erfolg. Ebenso wurde das Addukt durch aktiviertes PbO_2 (an Bimsgrieß absorbiert) nicht angegriffen.

Nach V. FRANZEN (43, 44) lassen sich α-Oxyketone durch Peressigsäure leicht in Carbonsäuren überführen. So wurde aus Benzoin und Benzoinmethyläther in hoher Ausbeute (82 - 89 %) Benzoesäure erhalten. Da die Persäureoxydation nicht auf einer Oxydation der α-Oxyketoanordnung zur Diketogruppierung beruht, sondern darauf, daß ein Sauerstoffatom an die Carbonylgruppe angelagert wird, wie man es von der Überführung von Ketonen in Ester bei der BAEYER-VILLIGER-Oxydation kennt, sollte man, - obwohl die OH-Gruppe im o-Xyloladdukt tertiär ist, auch hier eine oxydative Spaltung der C-C-Bindung zwischen C=O und C-OH-Gruppe durch Peressigsäure erreichen können. Hemmend dürfte sich nur das angegliederte Ringsystem des Phenanthrenrestes auswirken (45,46).

Durch intensive Behandlung (1 Tag) des Adduktes mit 40-proz. Peressigsäure bei 40 - 50° konnte ich in 37-proz. Ausbeute ein farbloses, in Peressigsäure schwer lösliches Produkt vom Schmelzpunkt 200 - 202° isolieren, auf das nach der Analyse am besten eine Summenformel von $C_{22}H_{18}O_3$ (330.4) paßt. Das Molgewicht in Campher wurde zu niedrig (318) gefunden. Die alkalische Titration deutete auf das Vorliegen von zwei titrierfähigen Gruppen.

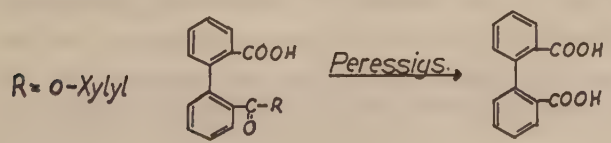
Bei einem normalen Reaktionsverlauf müßte man erwarten, daß sich ein Sauerstoffatom an die Carbonylgruppe addiert und die Verbindung sich zu XXXIXa oder XXXIXb stabilisiert.



XII R = XXXIXa XXXIXb

Das IR-Spektrum der gefundenen Verbindung spricht nicht gegen Struktur XXXIXa. Es ist eine assoziierte OH-Bande zu erkennen und eine breite Carbonylabsorption bei 1695-1683/cm. Eine Aufspaltung der C=O-Bande ist nicht zu ersehen und bei einer Verbindung der Struktur XXXIX auch nicht zu erwarten, da beide C=O-Gruppen in Konjugation stehen.

Erwärmt man das o-Xyloladdukt längere Zeit, ca. 45 Stdn., mit Peressigsäure, so kann man neben dem beschriebenen Oxydationsprodukt, das in 3.3- proz. Ausbeute anfällt, noch in 12.1 - proz. Ausbeute Diphensäure isolieren. Dieser Befund ist eine Stütze für Struktur XXXIXa des Oxydationsproduktes, weil darin noch eine C=O-Gruppe enthalten ist, die im Sinne der BAEYER-VILLIGER-Oxydation weiterreagieren kann.



XXXIX III

3. Photochemische Cycloadditionen von Phenanthrenchinon an α,ß-ungesättigte Ketone unter Bildung von SCHÖNBERG-Addukten

3.1 Ausgangspunkt

Aromatisch substituierte und aliphatische Olefine lassen sich z.T. mit guten Ausbeuten (bis zu 60 %) an 1.2-Diketone oder o-Chinone photochemisch addieren (56-58, 126-134). Man gelangt dabei zu Dioxenderivaten, die von theoretischem Interesse sind. +)

Um zu präparativ interessanten Verbindungen zu kommen, müßte man Olefine addieren, die noch funktionelle Gruppen tragen, so daß Addukte entstehen, von denen aus weitere Umsetzungen möglich wären.

Zu den Ausgangsprodukten vieler Reaktionen gehören u.a. Ketone, Aldehyde, Ester und Säuren. Darum erschien es mir lohnenswert, Olefine, die solche Gruppen tragen, zu addieren.

3.2 UV-spektroskopische Vorversuche

Nach einer von PFUNDT (86) in seiner Dissertation beschriebenen Methode lassen sich Schönbergadditionen spektroskopisch verfolgen. Man geht dabei so vor, daß man eine benzolische Lösung von z.B. Phenanthrenchinon und Olefin in einer Küvette belichtet und die Abnahme des Chinonmaximums spektroskopisch verfolgt. Gleichzeitig kann man die Ausbildung der Adduktmaxima registrieren.

Will man α,ß-ungesättigte Ketone mit Phenanthrenchinon umsetzen, so ist es zweckmäßig, mit einem Glasfilter zu arbeiten, das das kurzwellige Licht ab 27 300/cm ausfiltert. Hierbei ist gewährleistet, daß selektiv in das Chinon eingestrahlt wird.

Ich ging nun so vor, daß ich in einer Quarzküvette zu einer 5×10^{-4} molaren benzolischen Phenanthrenchinonlösung einen Tropfen des Ketons zusetzte und dann durch eine Glasoptik mit UV-GRÜN-FILTER (s. exp. Teil) den Küvetteninhalt auf einer optischen Bank kurzzeitig belichtete.

+) Thermisch führen diese Umsetzungen zu Dioxenderivaten (60,131) oder zu Diels-Alder -Verbindungen (133).

Bei der Aufnahme der Kurvenschar (hervorgerufen durch Abnahme des Phenanthrenchinonmaximums bei 24 500/cm) stellte sich heraus, daß die Extinctionen des Reaktionsproduktes so hoch lagen, daß die Ausbildung neuer Maxima im gleichen Extinctionsbereich nicht verfolgt werden konnte. Deshalb ging ich dazu über, bei einer geringeren Phenanthrenchinonkonzentration das Absinken der Extinction der zweiten Phenanthrenchinonabsorption bei 31 000/cm zu verfolgen, die allerdings mit der ersten Ketonabsorption zusammenfällt. Trotzdem läßt sich recht gut eine Addition des Ketons an das Chinon sehen. In den folgenden Abbildungen sind die Versuche mit Phenanthrenchinon und Mesityloxyd (Abb. 2) sowie Phenanthrenchinon und Piperiton (Abb. 3) dargestellt. Die Abbildungen 2a bzw. 3a zeigen jeweils die reinen Adduktspektren.

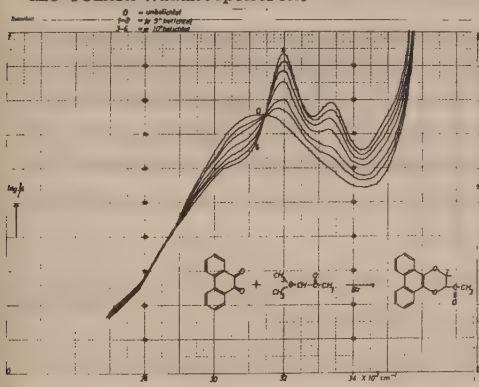


Abb. 2

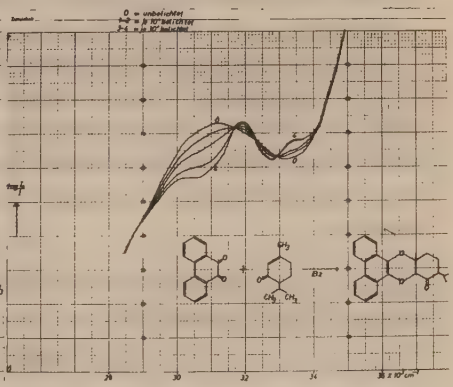


Abb. 3

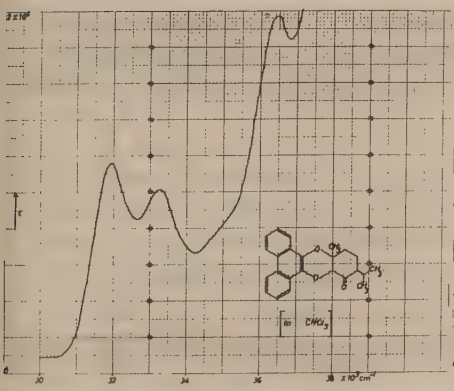


Abb. 2a

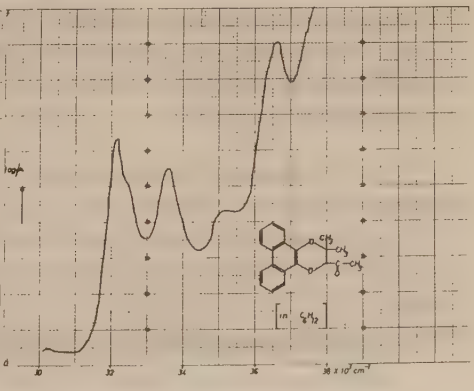


Abb. 3a

Schon nach wenigen Sekunden sinkt das Absorptionsmaximum des Phenanthrenchinons bei 31 000/cm (Kurve 0), und es taucht die spektrale Charakteristik eines Schönberg-adduktes auf. Da isosbestische Punkte auftreten, läuft eine einheitliche Reaktion ab, und es sollte aus einem präparativen Ansatz die Isolierung eines Adduktes möglich sein.

3.3 Präparative Versuchsergebnisse

War nach UV-spektroskopischen Voruntersuchungen die Möglichkeit einer Adduktbildung zu erwarten, so wurde ein präparativer Versuchsansatz durchgeführt, indem nach der Methode der Phenanthrenchinonadduktdarstellung (86) 10^{-2} Mol Phenanthrenchinon und 10^{-2} - 4 x 10^{-2} Mol Keton in 200 ccm Benzol belichtet wurden.

Als Belichtungsapparatur diente eine WGI-Filterglasapparatur, so daß eine selektive Einstrahlung in das Chinon gewährleistet und eine Einstrahlung in das Keton oder das entstandene Addukt vernachlässigbar war. Die Belichtungszeit richtete sich danach wie schnell sich das zunächst in Suspension vorliegende Chinon löste. Gewöhnlich wurde dann anschließend noch einige Stunden weiterbelichtet.

Ein rasches Verschwinden des suspendierten Phenanthrenchinons war allerdings nicht unbedingt gleichbedeutend mit guten Adduktausbeuten.

So war nach 5-stdg. Belichtung von 10^{-2} Mol Phenanthrenchinon und 10^{-2} Mol d-Carvon schon das gesamte Chinon in Lösung gegangen, die Aufarbeitung nach 20 Stdn. ergab jedoch nur eine Adduktausbeute von 15 %. +)

Demgegenüber erbrachte eine Belichtung von 2 x 10^{-2} Mol Phenanthrenchinon und 4 x 10^{-2} Mol Mesityloxyd, bei der ebenfalls nach 5 Stdn. das Phenanthrenchinon gelöst war, nach 22-stdg. Belichtung eine Ausbeute von 35 %. Nach 8 Stdn. betrug die Ausbeute schon 20.4 %.

Daß auch langsames Verschwinden des suspendierten Phenanthrenchinons zu guter Ausbeute führen kann, zeigt die Belichtung von 10^{-2} Mol Phenanthrenchinon und 10^{-2} Mol Pulegon. Nach 11-stdg. Belichtung war noch immer Phenanthrenchinon suspendiert, eine Aufarbeitung des Ansatzes nach dieser Zeit ergab aber schon 35 % Addukt.

+) Die theoretische Ausbeute liegt höher, da die zurückgewonnene Menge Phenanthrenchinon aus beschriebenen Gründen (s. E. A 3.30) nicht eindeutig bestimmbar war. Die in diesem Abschnitt angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Phenanthrenchinon.

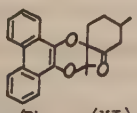
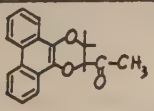
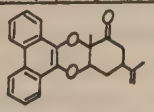
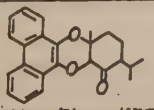
Auch beim l-Piperiton löste sich das Phenanthrenchinon sehr schlecht auf. Hier aber läuft - im Gegensatz zur Umsetzung mit Pulegon - auch die Adduktbildung sehr langsam. Nach 9 Stdn. wurden nur 1.7 % Addukt gefunden, nach 22 Stdn. und einer Konzentrationserhöhung des Olefins auf 2.6×10^{-2} Mol nur 4.5 %. Eine weitere Konzentrationserhöhung des Piperitons auf 3.9×10^{-2} Mol ergab nur 3.7 % und auch nach 22 Stdn. wurde immer noch ungelöstes Phenanthrenchinon abfiltriert.

3.4 Einfluß der Substituenten auf das Eintreten der Reaktion

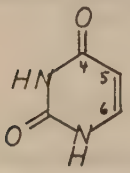
Von L. HORNER (60) wurde vergeblich versucht, unsubstituierte α,ß-ungesättigte Ketone thermisch an Tetrachlor-o-chinon zu addieren. Selbst photochemisch ist die Doppelbindung des Ketons durch Bestrahlung bis 27 300/cm (das kürzerwellige Licht wurde ausgefiltert) nicht immer zur Reaktion zu bringen. So gelang es mir weder Maleinsäureanhydrid noch seinen Diäthylester oder Cumarin an Phenanthrenchinon zu addieren. Auch mit Crotonsäure konnte kein Addukt erhalten werden.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, wird eine photochemische Umsetzung aber erleichtert sobald eine Doppelbindung des Olefins methylsubstituiert ist. Die relativ größte Ausbeute wurde bei der Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Pulegon und Mesityloxyd erzielt.

Tabelle 2

Addukt	Ausbeute (g)	Ausbeute (% d. Th., bez. auf einges. Phenanthrenchinon)	Bildungsgeschwindigkeit Mol/h x 10^{-5}
 Pulegon/Phqu. (XI)	1.26	35	31
 Mesityloxyd/Phqu.(XIV)	2.13 0.60	36.1 19.6	32 25
 d-Carvon/Phqu.(XVI)	0.52	15.2	7.5
 ℓ-Piperiton/Phqu.(XVII)	0.06 0.16 0.13	1.7 4.3 3.5	1.8 1.9 1.5

Dieser Befund deckt sich mit Erfahrungen, die A. WACKER, L. TRÄGER und D. WEINBLUM (142) bei photochemischen Dimerisierungsversuchen mit Verbindungen der Pyrimidinreihe machten. Auch hier wurde festgestellt, daß die Einführung von CH_3 am C_5 und C_6 sowie OH am C_5 die Dimerisationsfreudigkeit stark heraufsetzte, während Substituenten wie NO_2, COOH und OH am C_5 jede Dimerisierung verhinderten.



Für die Additionsbereitschaft einer olefinischen Doppelbindung, die in Nachbarschaft eine funktionelle Gruppe trägt, ist also die Elektronendichte am C_5-Atom ausschlaggebend. Hohe Elektronendichte durch Substituenten erster Ordnung wie NH_2, CH_3 und CH_2-Gruppen bedeuten eine gute Additionsfähigkeit, geringe Elektronendichte am C_5-Atom durch NO_2, COOH, OH-Gruppen verhindert eine Addition.

3.5 Eigenschaften und Struktur der SCHÖNBERG-Addukte

Die durch Umkristallisieren aus Methanol oder m-Xylol farblos anfallenden Verbindungen sind auf Grund ihrer Analysen eindeutig 1:1-Addukte zwischen Phenanthrenchinon und Keton. Die erhaltenen Schmelzpunkte liegen größenordnungsmäßig bei den entsprechenden Schönbergverbindungen (86). Weiter deuten das Ausbleiben einer Reaktion mit Diphenylpikrylhydrazyl und die Lösungseigenschaften (unlöslich in polaren, löslich in unpolaren Lösungsmitteln) auf Dioxenaddukte mit Phenanthrenchinon hin.

Eine starke Stütze für eine cyclische Diätherstruktur der Addukte sind die IR- und UV-Spektren. Die spektrale Charakteristik im Bereich von 26 - 40 000/cm stimmt gut mit der von PFUNDT (86) angegebenen für Schönbergaddukte überein. Die Lage des ersten Maximums reicht bis 27 300/cm, liegt also am kurzwelligsten von allen bisher bekannten Verbindungen. Tabelle 3 gestattet einen Vergleich zwischen Addukten, die von PFUNDT (86) dargestellt wurden und sehr kurzwellig absorbieren mit meinen Verbindungen, die bei der Addition α,β-ungesättigter Ketone an Phenanthrenchinon erhalten wurden.

Tabelle 3

Addukt	Schmp.	1.Max./cm (UV)	C=O/cm (IR)	C=C/cm (IR)
Äthylen/ Phqu.	154°	27 300 (C_6H_6)	—	—
MSA/Alloocimen/ Phqu.	nur spektroskop. nachgew.	27 200 (C_6H_6)	—	—
4.5-Dimethyl-1.2. 3.6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid/ Phqu.	nur spektroskop. nachgew.	27 200 (C_6H_6)	—	—
Pulegon/ Phqu.	160-162°	27 100 (C_6H_{12})	1730	1637 u. 1608
Piperiton/ Phqu.	252-254°	27 150 ($CHCl_3$)	1736	1634 u. 1610
d-Carvon/ Phqu.	249-250°	27 200 (C_6H_6)	1736	1642 u. 1608
Mesityloxyd/ Phqu.	150-153°	27 300 (C_6H_{12})	1727	1642 u. 1605

Die IR-Spektren der Addukte zeigen eine nicht konjugierte C=O-Absorption bei 1727-1736/cm neben aromatischen C=C-Absorptionen bei 1607-1639/cm. Dies bedeutet, daß die zur C=O-Gruppe konjugierte C=C-Doppelbindung des α,β-ungesättigten Ketons reagiert haben muß. Die Chinonabsorption des Phenanthrenchinons bei 1681/cm ist in den Addukten nicht mehr vorhanden, dafür treten C-O-C-Schwingungen zwischen 1123 und 1031/cm auf.

Für das Carvonaddukt muß angenommen werden, daß ebenfalls die zur C=O-Gruppe konjugierte C=C-Doppelbindung mit dem Chinon reagiert hat, da die Carbonylgruppe im Absorptionsbereich gesättigter Ketone liegt. Etwas merkwürdig ist allerdings, daß die endständige $C=CH_2$-Gruppe des Carvons, die im Carvonspektrum eine starke Absorption bei 884-900/cm zeigt, im Adduktspektrum nicht mehr sehr intensiv auftritt. Der Befund kann aber mit der Molekülgröße zusammenhängen; der Anteil der $C=CH_2$-Schwingungen fällt nicht mehr so sehr ins Gewicht. Auf Grund des NIR-Spektrums konnte keine eindeutige Entscheidung darüber getroffen werden, ob eine olefinische, exocyclische Doppelbindung vorliegt, weil die Substanz in Tetrachlorkohlenstoff zu schwer löslich ist und darum alle Absorptionen zu schwach waren.

4. Versuche zur Cycloaddition von Phenanthrenchinon an Thymin und Uracil in Dioxan

4.1 Isolierung und Identifizierung eines Phenanthrenhydrochinonmonoäthers

Für die präparative Darstellung des durch UV-spektroskopische Befunde wahrscheinlich gemachten Phenanthrenhydrochinonmonoäthers belichtete ich gleichmolare Suspensionen von Phenanthrenchinon und Thymin in Dioxan durch WGI-Filterglas. Während das Chinon rasch in Lösung ging, war selbst nach 7-stdg. Belichtung immer noch ungelöstes Thymin vorhanden. Der Rest des eingesetzten Pyrimidins konnte nahezu quantitativ durch Digerieren des Rückstandes der eingedampften Reaktionslösung mit Benzol zurückerhalten werden. Aus der Benzollösung verblieb nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in 86-proz. Ausbeute ein schwach orange gefärbtes Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 105° schmolz und nur noch schwach gefärbt war.

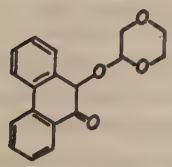
Die gleiche Verbindung konnte in 82-proz. Ausbeute aus einem Belichtungsansatz von Phenanthrenchinon und Uracil in Dioxan isoliert werden, während auch hier das Uracil zum größten Teil zurückgewonnen wurde.

Hiernach war mit Sicherheit zu vermuten, daß es sich bei der isolierten Verbindung nicht um ein Addukt zwischen Phenanthrenchinon und Thymin bzw. Uracil handeln konnte.

Durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmungen und Belichtung von Phenanthrenchinon in Dioxan, wobei das gleiche Addukt gefunden wurde, konnte sichergestellt werden, daß ein 1:1-Addukt zwischen Phenanthrenchinon und Dioxan vorlag.

Da das UV-Spektrum die gleichen Absorptionen aufwies, die auch bei der spektroskopischen Verfolgung der Reaktion entstanden waren, und als charakteristisch für Monoäther des Phenanthrenhydrochinons erkannt worden waren, ist dem Addukt nur eine Struktur der Formel XVIII zuzuerteilen.

Auch das IR-Spektrum, das OH- und C-O-C-Schwingungen aufweist, sowie chemische Befunde (leichte Spaltbarkeit der acetalartigen Struktur) sind mit XVIII zu vereinbaren. +)



XVIII

5. 1.4-Cycloaddition von Phenanthrenchinon an Triphenylphosphin

5.1 Zur Fragestellung

Das Verhalten von Chinonen gegenüber Elementen der Gruppe Vb im trivalenten Zustand wird seit langem gründlich erforscht (1, 16, 52, 71, 78, 81, 84,143).

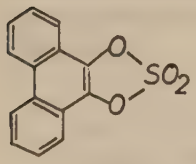
L. HORNER hat sich außerdem speziell mit Additionen zwischen o- und p-Chinonen einerseits und tertiären Aminen (61) und Phosphinen (62) andererseits befaßt. Dabei stellte sich heraus, daß viele Additionen, die z. B. von dem sehr reaktionsfähigen Tetrachlor-o-chinon ausgehen, oder aber auch Umsetzungen mit o- und p-Benzochinon schon ohne Licht sofort nach dem Zusammenfügen der Komponenten eintreten.

F. RAMIREZ und N. B. DESAI (88 -91, 93, 94) haben thermisch Addukte zwischen o-Chinonen und 1.2-Diketonen mit tertiären Phosphitestern hergestellt, darunter ein Phenanthrenchinonaddukt an Triphenylphosphit.

Photochemische Reaktionen zwischen trivalenten Phosphorverbindungen und o-Chinonen sind bisher nicht beschrieben worden.

+) Bei der Zusammenstellung dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von M. RUBIN (96), in der ein Photoaddukt von Dioxan an Phenanthrenchinon - strukturiert wie XVIII - beschrieben wurde.

In unserem Arbeitskreis wurde seinerzeit die photochemische Addition von SO_2 an Phenanthrenchinon erreicht, die zu einer Verbindung der Struktur XII führt (100). Es war nun interessant zu untersuchen, ob sich mit einer Phosphorverbindung wie Triphenylphosphin, das in einer Dunkelreaktion nicht an Phenanthrenchinon addiert werden konnte, photochemisch ein ähnlich strukturiertes Addukt bildete und ob dieses auch thermisch zu erhalten war. Weiter war zu prüfen, ob - im Falle einer Addition - echte P-O-C-Bindungen vorhanden waren oder stattdessen eine Phosphoniumenolatstruktur vorlag.



XII

Nach L. HORNER (62) und A. SCHÖNBERG (124) führt die Addition an o- u. p-Chinone bei thermischen und nicht thermischen Dunkelreaktionen generell zu Phosphoniumenolatstrukturen; F. RAMIREZ (93) konnte aber an NMR- und IR-Spektren sowie durch Dipolmomentmessungen zeigen, daß 1:1-Addukte zwischen einigen o-Chinonen und 1.2-Diketonen mit Triphenylphosphitestern in cyclischen Strukturen mit pentavalentem Phosphor existent sind.

Auch für Additionsprodukte von tertiären Phosphitestern an p-Chinone mit niedrigem Oxydationspotential und sterisch freiem Aufbau - wie z. B. p-Benzochinon - ist die ionische Struktur nicht diskutabel (88). Stattdessen ist hierbei - wie auch schon von C. DAVIS und W. P. WALTERS für das Addukt von Triäthylphosphin an p-Benzochinon vorgeschlagen worden ist (27) - eine C-P-Verknüpfung bevorzugt.

Da angeregtes Phenanthrenchinon über C- und O-Radikalstellen verfügt, sollte photochemisch auch vielleicht eine C-P-Bindung des Triphenylphosphins an das Chinon möglich sein.

5.2 Präparative thermische und photochemische Darstellung eines Phenanthrenchinon/Triphenylphosphinadduktes

Kocht man gleichmolare Mengen (1.5×10^{-2} Mol) der Komponenten 5 Stdn. unter Argon am Rückfluß in Benzol, wobei jeder Lichteinfall streng vermieden wird und destilliert dann unter Argon das Lösungsmittel bis auf 20 ccm ab, so verbleibt eine gelbbraune Lösung.

Diese besteht nach der Chromatographie an Al_2O_3 (im Dunkeln und unter Argon) im wesentlichen aus einer gelben Substanz, die als breite, gelbe, nicht fluoreszierende Zone schnell durch die Säule läuft.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i.V. verbleibt das Reaktionsprodukt als spröde, gelbe Masse, die gut durchkristallisiert, wenn man etwas O_2-freies Cyclohexan zusetzt. Aus Hexan umkristallisiert, fällt das Additionsprodukt in grüngelben Kristallen an, die sich zwischen 145 und 155° zersetzen und im UV-Spektrum in Benzol charakteristische Absorptionen zeigen. Die Analyse bestätigt ein 1:1-Addukt.

Belichtet man nun eine gleichkonzentrierte Lösung bei 20° 5 Stdn. in einer WGI-Filterglasapparatur und arbeitet die Belichtungslösungen in der gleichen Weise auf wie die thermische Reaktionslösung, so findet man neben dem Addukt noch Phenanthrenchinhydron sowie Phenanthrenhydrochinon. Das hier isolierte Addukt ist aber nach UV-Spektrum, Lösungseigenschaften und dem Zersetzungspunkt genau mit dem thermischen Addukt identisch. Die prozentuale Ausbeute war nur etwas höher. Diese ist aber weitgehend auch davon abhängig wie gut Sauerstoff und Feuchtigkeit ausgeschlossen werden können, so daß sie selbst bei zwei thermischen Versuchen unter gleichen Bedingungen unterschiedlich sein kann.

5.3 Eigenschaften und Struktur des Additionsproduktes

Das schwach gelb anfallende Additionsprodukt ist in Benzol, Äther, Chloroform und Aceton leicht löslich, in Dioxan, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan und Hexan nur in der Hitze und in Wasser, 2n HCl und Petroläther vollständig unlöslich. Alle Lösungen des Adduktes sind nur begrenzt haltbar, diejenige in Aceton und Chloroform nur wenige Minuten, die in Benzol ungefähr 1 - 2 Stdn. In Alkohol tritt sofort nach dem Lösen intensive Gelbfärbung durch entstandenes Phenanthrenchinon auf, außerdem fällt eine farblose Substanz aus, bei der es sich um Triphenylphosphinoxyd handelt.

Auch thermisch ist das Addukt labil. Schon bei 90° werden die Kristalle durchscheinend und lagern sich um, zwischen 145 und 155° schmilzt das Addukt unter Zersetzung.

Am reinsten ist es durch Umkristallisieren aus Hexan zu erhalten. Es empfiehlt sich aber, nicht zu lange zu erhitzen und schnell abzukühlen, abzusaugen und die Kristalle zu analysieren, da an der Luft und im Licht Zersetzung eintritt.

Eine spektroskopische Verfolgung des Adduktzerfalls in benzolischer Lösung zeigt keine deutlichen Befunde.

Eine Hydrolyse in 2n-ätherischer KOH an der Luft bei Zimmertemperatur ergab eindeutig als Reaktionsprodukte Phenanthrenchinhydron, das in dunkelgrünen Kristallen aus der Lösung kristallisiert war, Triphenylphosphinoxyd, erhalten durch Ausäthern der alkalischen Phase und Diphensäure, gewonnen durch Ausäthern der angesäuerten Hydrolyselösung.

Während man sich die Bildung von Phenanthrenchinhydron und Triphenylphosphinoxyd durch Hydrolyse eines Dioxenderivates erklären könnte, ist eine Diphensäurebildung nur durch den Angriff von atmosphärischem Sauerstoff zu verstehen.

F. RAMIREZ und N.B. DESAI (92) haben ähnliche O_2-Einwirkungen bei einem Addukt zwischen Benzil und tertiärem Phosphitester in Benzol bei Raumtemperatur gemacht. Sie vermuten ein O_2-induziertes Carbonskeleton-rearrangement, das zu einer Dephosphorilierung führt. Als

Zwischenprodukt nimmt RAMIREZ ein Ozonid an, das sich zum Anhydrid zersetzen oder mit mehr Addukt das Ausgangsketon zurückbilden kann.
Die Entstehung von Diphensäure könnte man sich bei der Annahme einer Dioxenstruktur des Adduktes ähnlich ableiten. Daß nicht das Anhydrid gefaßt wurde, muß an der Aufarbeitung liegen, wobei der Ätherrückstand mit heißem Wasser gekocht wurde.

Auf eine Dioxenstruktur des Adduktes deutet auch das IR-Spektrum hin. Man findet die in allen Addukten vorliegenden C=C-Banden bei 1642 und 1600/cm, dazu neben anderen eine sehr starke P-O-C-Bande bei 1056/cm. (Nicht erklärt ist eine schwache, assoziierte OH-Bande bei 3257/cm und eine C=C-Absorption bei 1626/cm. Möglicherweise tritt bei der Vorbereitung der KBr-Tablette unter Druck eine teilweise Zersetzung ein oder es handelt sich um eine Hydrolyse durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft).

Addukte mit Dioxenstruktur pflegen in benzolischer Lösung im UV-Licht zu fluoreszieren. Diese Eigenschaft fehlt der Verbindung. Auch das UV-Spektrum in Benzol zeigt nicht ganz die zu erwartende Charakteristik eines Diäthers.
Das erste Maximum, bei Dioxenstrukturen zwischen 26 500 und 27 300/cm, findet man schon sehr langwellig bei 25 700. Die von A. SCHÖNBERG durch Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Phenyl- bzw. Diphenyldiazomethan erhaltenen Verbindungen, für die eine Konstitution mit einem 5-Ring vorgeschlagen wurde, zeigen allerdings auch ihr erstes Maximum im UV auch bei 25 700/cm.

Eine Eigenschaft des 5-Ringes vermag die langwellige Absorption jedoch nicht unbedingt zu sein, da das Cyclosulfataddukt an Phenanthrenchinon (100) sein erstes Maximum bei 28 050/cm hat.

Eher könnte die langwellige Absorption auf eine Phosphoniumenolatstruktur deuten wie sie auch von HORNER (62) schon vorgeschlagen wurde. Solchen zwitterionischen Strukturen sollten allerdings Verbindungen zugrunde liegen, die Salzcharakter zeigen. Das Addukt ist jedoch in Wasser unlöslich und reagiert nicht mit 2nHCl.

B. Photochemische Sensibilisierungs- und Cycloadditionsreaktionen mit Durochinon und Benzophenon

1. Versuche zur photochemischen C_4-Cycloaddition von Durochinon an aliphatische und cyclische Olefine

1.1 C_4-Cycloadditionen von Durochinon an Diisobutylen, Vinyläthyläther, Vinylacetat und d-Carvon

Beim Versuch, Inden und Cumaron in benzolischer Lösung mit Durochinon als Sensibilisator photochemisch zu dimerisieren, wurden anstelle der symmetrischen Dimeren 1:2-Addukte von Durochinon an Inden bzw. Cumaron gefunden (75). Diese Addukte waren nach chemischen und spektroskopischen Befunden keine Diels-Alder-Verbindungen.

Der neue Reaktionstyp schien lohnenswert, durch weitere Beispiele ergänzt zu werden, zumal schon 1960 gefunden worden war (86), daß das p-Chinon Chloranil mit Olefinen ebenfalls keine Addukte vom Diels-Alder-Typ sondern Vierringaddukte bildete.

Zur Übertragung des Reaktionstyps auf aliphatische Olefine belichtete ich zunächst Vinylacetat, Vinyläthyläther und Diisobutylen (2.4.4-Trimethylpenten-(1)) in Gegenwart von Durochinon. Ich ging dabei so vor, daß ich das Chinon im Olefin als Lösungsmittel photochemisch umsetzte.

Obwohl auf diese Weise das Olefin stets im Überschuß vorlag, wurde nicht in jedem Falle eine 1:1- und eine 1:2-Adduktbildung erreicht. Selbst nach einer 50-stdg. Belichtung von 4 g Durochinon und 150 ccm Diisobutylen konnte nur ein 1:1-Addukt (18 % d. Th.) erhalten werden. Die Ausbeute wurde gegenüber einer 11-stdg. Belichtung nur um 2 % gesteigert.

Dagegen führte schon die 5-stdg. Belichtung von 3.2 g Durochinon (4×10^{-1} molar) in 50 ccm Vinyläthyläther zu einem 1:2-Addukt. Hier konnte eine 1:1-Verbindung nicht gefaßt werden.

Durch Variation der Belichtungszeiten gelangt man bei der photochemischen Umsetzung von 4.45 g (4×10^{-1} molar) Durochinon in 70 ccm Vinylacetat entweder zum 1:1- oder 1:2-Addukt. So führte die 5-stdg. Belichtung in 19.4-proz. (d. Th.) Ausbeute zum 1:1-Addukt, eine 7-stdg. Belichtung zu 12 % 1:1-Addukt und 0.7 % 1:2-Addukt (Fp: 220°) und eine 16-stdg. Belichtung in 20.6-proz. Ausbeute zu mindestens drei isomeren 1:2-Addukten (Fp: 116°, 144-160°, 220°) +) Dieser Befund ließ vermuten, daß die 1:2-Adduktbildung über angeregtes 1:1-Addukt verläuft.

Um diese Vermutung zu überprüfen, belichtete ich das 1:1-Addukt in Vinylacetat. Tatsächlich konnte ich nach 5 1/2-stdg. Belichtung in 6-proz. Ausbeute das 1:2-Addukt vom Schmelzpunkt 162° erhalten. Isomere wurden nicht nachgewiesen. Ebenfalls konnte das 1:1-Addukt nicht mehr isoliert werden.

Die 21-stdg. Belichtung des 1:1-Adduktes von Durochinon an Diisobutylen führte nicht zu einem 1:2-Addukt. Das Ausgangsprodukt wurde auch in diesem Versuch nicht zurückerhalten.

Bei Belichtungen von Durochinon und Vinylacetat durch Solidexglas war die Einstrahlung nicht selektiv. Um einen Einblick in das Reaktionsgeschehen bei selektiver Anregung des Durochinons zu gewinnen, führte ich eine Belichtung in einer Filterschachtapparatur durch, in der durch eine Filterlösung das kurzwellige Licht ab 29 900/cm ausgefiltert wurde. Nach 25 Stdn. konnte ich in 7.5-proz. Ausbeute das 1:2-Addukt vom Schmelzpunktsintervall 144-160° und in ca. 2-proz. Ausbeute das isomere 1:2-Addukt vom Schmelzpunkt 220° erhalten. Das niedrigschmelzende Isomere war nicht nachweisbar.

Einfache, aliphatische Olefine scheinen nach meinen Versuchen einer Addition an Durochinon nicht oder nur schwer zugänglich zu sein. So konnte weder eine Addition des Äthylens noch Trichloräthylens erreicht werden. Die cyclischen Olefine Cyclohexen, Norbornadien oder Isotetralin konnten ebenfalls nicht addiert werden.

Die photochemische Umsetzung von d-Carvon und Durochinon in benzolischer Lösung ergab in 8.6-proz. Ausbeute ein 1:1-Addukt. Hierbei hat die exocyclische, vinylartige Doppelbindung mit Durochinon reagiert und nicht die zur Carbonylgruppe konjugierte cyclische Doppelbindung.

+) Das Addukt vom Schmp.: 144-160° konnte bei der Aufarbeitung dieses Versuches nicht schmelzpunktsrein erhalten werden; das IR-Spektrum deutet auf eine geringe Verunreinigung mit 1:2-Addukt vom Schmp.: 220°. Analyse und Molgewichtsbestimmung stehen mit dieser Annahme in Übereinstimmung.

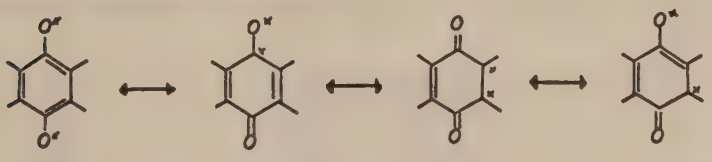
1.2 Eigenschaften der Cycloaddukte

Die durch Molgewichtsbestimmungen in Campher, durch die CH-Analysen und Spektren als 1:1-Addukte zwischen Durochinon und Olefin identifizierten Produkte sind schwach gelb gefärbt und können als ungesättigte Carbonylverbindungen eine wässrige $KMnO_4$-Lösung entfärben. Bei tiefer Temperatur (-10°) sind sie aus Cyclohexan umkristallisierbar und zeigen auch sonst untereinander ähnliche Lösungseigenschaften. Photochemisch sind sie in benzolischer Lösung recht beständig. So verändert sich z. B. das UV-Spektrum des in Benzol gelösten 1:1-Adduktes von Diisobutylen an Durochinon erst nach 18 Belichtungsstunden merklich. Das 1:1-Addukt zwischen Durochinon und Vinylacetat verändert sich bei Bestrahlung in benzolischer Lösung ebenfalls nicht schnell.

Die 1:2-Addukte sind farblos, haben keine wesentlich höheren Schmelzpunkte als die 1:1-Verbindungen, sind aber etwas schwerer löslich. Aus Cyclohexan oder Dioxan kann man sie umkristallisieren.

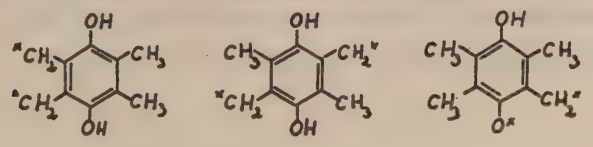
1.3 Spektroskopische Aussagen über die Struktur der Cycloaddukte

Bedingt durch die Ausbildung von phototrop isomeren Biradikalen bei der Belichtung von Durochinon sind verschiedene Additionsmöglichkeiten an das angeregte Chinon denkbar:



XLIa XLIb XLIc XLId

Weiterhin könnten intermediär tautomere Strukturen gemäß e, f und g entstehen wie aus der Bildung von Didurochinon (Pechmannsches Didurochinon (137)) geschlossen werden muß.



XLIe XLIf XLIg

Die IR-Spektren der Addukte zeigen aber anstelle einer OH-Absorptionen eine Carbonylabsorption, wodurch Strukturen, die sich von XLIa, e und g ableiten, nicht diskutiert zu werden brauchen. Die Carbonylabsorptionen in den IR-Spektren der Addukte sind gegenüber der Carbonylabsorption im Durochinon hypsochrom verschoben, in den 1:1-Addukten um 32/cm, in den 1:2-Addukten um 55/cm. Die gleiche kurzwellige Verschiebung der Carbonylabsorption ist in den UV-Spektren festzustellen. Die charakteristischen Frequenzen der Addukte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

	ν C-O-C (O) /cm	ν C-C-C=C (O) /cm	ν C-C-C-C (O) /cm	ν C=C /cm	ν C=O /cm	ε_{max}	Lösgm.	ν C=O /cm	ε_{max}
Dur./Vinylac. Fp: 108° 1:1	1755-57	1662-70	—	1620	27000; 27900;	81.2 83	CH_2Cl_2	39550	14750
Dur./Carvon Fp: 181° 1:1	—	1670-80	—	1616	26900s 30500	110	CH_2Cl_2	42000	21977
Dur./Diisob. Fp: 70° 1:1	—	1684 1665	—	1617	27400	83.6	CH_2Cl_2	40000	14738
Dur./Vin.äth. Fp: 151° 1:2	—	—	1692	—	33700	197.5	Äther	41000	18475
Dur./Vinylac. 1:2 Fp: 116°	1740-1755	—	1700	—	32500	68.8	CH_2Cl_2	—	
Fp: 162°	1700	—	1685 1695	—					
Fp:220°	1747	—	1695	—	31200s 32100	67.5	CH_2Cl_2	—	

Dieser Befund ist am besten mit Adduktstrukturen erklärbar, die sich vom Durochinonbiradikal XLI c herleiten. Sowohl in XLIb wie XLId bleibt die Konjugation zur C=O-Gruppe bestehen.

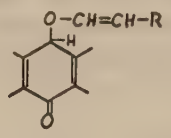
Das Material über IR-spektroskopische Untersuchungen über charakteristische Frequenzen, die dem Vierring zuzuordnen sind, ist sehr dürftig. Auch die von H. E. ULERY u. J.R. Mc CLENON (141) veröffentlichten Befunde gestatten eine sichere Aussage nur über Cyclobutanderivate, die mono- oder disubstituiert sind. Von den Autoren wird als eindeutigstes Kriterium eine Absorptionsbande um 1235/cm angegeben. Da dieser Bereich aber besonders auch C-O-C-Absorptionen enthält, sind für Vierringaddukte von Vinylacetat und Vinyläthyläther an Durochinon keine sicheren Schlüsse möglich. Auffallend ist jedoch, daß alle von mir dargestellten Addukte (s.a. B2.2, Tab. 6, S. 46) in diesem Bereich Absorptionen zeigen, die beim Vinylacetat und Vinyläthylätheraddukt nur verstärkt auftreten (Tab. 5).

Tabelle 5

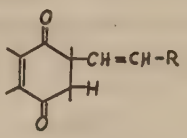
1:1-Addukte an Durochinon

Olefinaddukt	Fp	1200-1260/cm	910-925/cm	873-880/cm
Vinylac./Dur.	108°	1204/cm 1226/cm	927/cm	880/cm
Diisob./Dur.	71°	1225/cm 1248/cm	931/cm(w)	881/cm
Carv./Dur.	180°	1226/cm 1253/cm	—	—
1:2-Addukte an Durochinon				
Vinylac./Dur.	116°	1200/cm 1227/cm	925/cm	—
"	162°	1225/cm 1260/cm	925/cm	—
"	220°	1210/cm 1226/cm	—	—
Vinyläth./Dur.	151°	1227/cm 1241/cm	—	880/cm

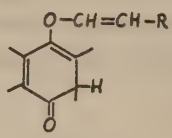
Für Vierringaddukte vom Typ XLI h-K liegen ebenfalls keine Anhaltspunkte vor. Vollkommen ausgeschlossen sind diese Strukturen für die 1:2-Addukte (keine olefinischen Doppelbindungen, farblos) sowie für das Vinylacetat/Durochinonaddukt 1:1. Im IR-Spektrum des 1:1-Adduktes ist die Estercarbonylbande gegenüber der IR-Acetatabsorption vom Vinylacetat (Vinylacetate haben eine ausgesprochen kurzwellige C=O-Bande) langwellig bis 1755/cm verschoben, in einen Bereich, in dem gesättigte Ester absorbieren.



XLIh



XLIi



XLIk

Für Vierringstrukturen sprechen aber besonders die NMR-Spektren vom Vinylacetat/Durochinonaddukt 1:1 (Abb. 4) und 1:2 (Abb. 5), Fp: 220° +)
Für die isomeren 1:2-Addukte steht der Strukturbeweis durch Protonenresonanz noch aus.

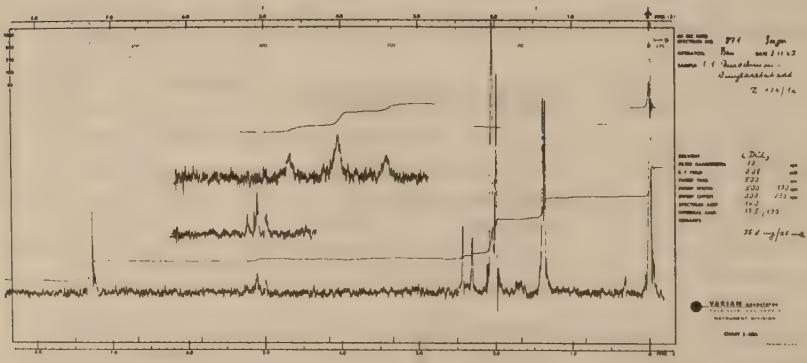


Abb. 4

+) Für die Diskussion danke ich Herrn S. FARID.

In Abb. 4 sieht man 1 Dublett bei 1.39 und 1.37 ppm, je ein Signal bei 2.0 und 2.07 ppm, ein Dublett bei 2.31 und 2.42 ppm und ein Triplett bei 4.98-5.23 ppm. Die integrierten Intensitäten der Signale verhalten sich wie 6:6:3:2:1. Unter Zugrundelegung einer Vierringstruktur kann es sich bei dem Dublett (1.37-39 ppm) nur um die 6 Methylprotonen am Vierring (nicht äquivalent), bei dem ersten Signal (2 ppm) um die drei Protonen der Acetylgruppe, beim zweiten Signal (2.07 ppm) um die 6 äquivalenten Protonen der Methylgruppen an der Doppelbindung, beim Dublett (2.32 und 2.42 ppm) um die 2 Protonen der CH_2-Gruppe (gekoppelt mit CH) und beim Triplett (4.98-5.23 ppm) nur um das Proton am Vierring - benachbart einer CH_2-Gruppe - handeln. Im Bereich der Vinylprotonen (6 ppm) fehlt ein Signal.

Das NMR-Spektrum des 1:2-Adduktes (Abb. 5) sollte - unter der Voraussetzung einer doppelten Vierringstruktur - je ein Signal für die paarweise äquivalenten Methylprotonen aufweisen. Dies ist tatsächlich der Fall (1.32 und 1.47 ppm). Das Signal bei 2.03 ppm muß den 6 Protonen der Acetylgruppen zuerteilt werden.

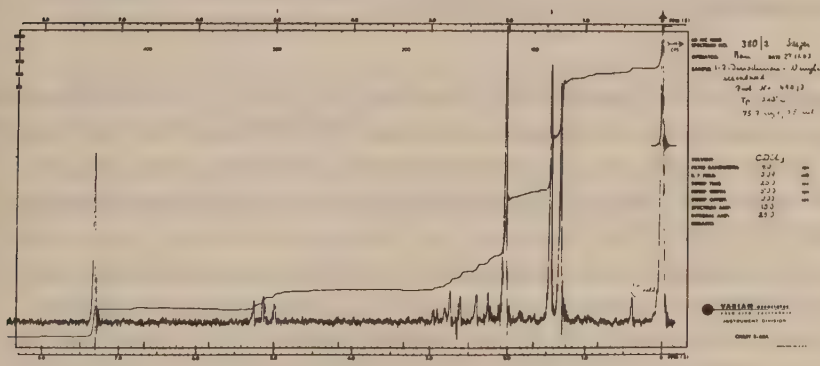


Abb. 5

Während jedoch das Resonanzspektrum des 1:1-Adduktes nur ein Dublett für die H-Protonen der CH_2-Gruppen aufweist, - also nur eine Kopplung der H-Protonen mit dem Proton der CH-Gruppe statthat -, muß man für das 1:2-Addukt, in dessen Spektrum ein Oktett zwischen 2.21 und 2.95 ppm liegt, eine weitere Kopplung der H-Protonen der CH-Gruppen untereinander annehmen. Dieser Annahme entspricht auch ein Quartett im Bereich 5-5.25 ppm (CH-Protonen, gekoppelt mit CH_2).

Das IR-Spektrum des Diisobutylenadduktes an Durochinon zeigt eine hypsochrom verschobene Carbonylabsorption im gleichen Bereich wie das entsprechende Carvon- und Vinylacetataddukt. Außerdem ist jedoch eine zweite Absorption im Bereich gesättigter Ketone zu erkennen, für die eine exakte Erklärung fehlt. Eine Beimischung von wenig 1:2-Addukt erscheint deshalb unwahrscheinlich, da dünnschichtchromatographisch und durch fraktionierte Kristallisation keine Auftrennung in 2 Substanzen erreicht werden konnte. Das NMR-Spektrum des Adduktes konnte bisher nicht befriedigend gedeutet werden.

Während das IR-Spektrum des Carvonadduktes eindeutig zeigt, (keine endständige $=CH_2$, keine gesättigte C=O) daß eine Addition der endständigen Doppelbindung eingetreten ist, wird die Vierringstruktur bisher nur auf Grund von Analogieschlüssen angenommen (Hypsochrome Verschiebung der C=O-Absorption vom Chinonanteil, Absorptionsbande liegt im gleichen Bereich wie bei anderen 1:1-Adukten, Lösungseigenschaften sind ähnlich wie beim Vinylacetataddukt 1:1). Die Deutung des NMR-Spektrums steht noch aus.

1.4 Zur Konkurrenz von Durochinon und Benzophenon bei der Cycloaddition an Diisobutylen (2.4.4-Trimethylpenten-(1)

Benzophenon ist in der Lage, viele Reaktionen - besonders symmetrische und gemischte Cycloadditionen (106,107,110,114,115, 116) -, zu sensibilisieren.

Bei Adduktbildung von Chinonen und Olefinen ist der Benzophenoneinfluß bisher nicht untersucht worden, weil die gefärbten Chinone immer einen großen Teil des Lichtes absorbieren und die Sensibilisatorwirkung dadurch nicht immer eindeutig festgestellt werden kann.

Damit Benzophenon neben Durochinon absorbieren konnte, belichtete ich eine 5×10^{-2} molare Durochinonlösung (1.6 g) und eine 3×10^{-1} molare Benzophenonlösung in 100 ccm Diisobutylen (2.4.4-Trimethylpenten-(1). Schon nach 2 Stdn. war die Reaktionslösung nahezu entfärbt. Die Aufarbeitung nach 16 Stdn. ergab eine geringe Menge (162 mg) Durochinon/Diisobutylenaddukt 1:1. Daneben aber in einer Ausbeute von 89 % ein Benzophenon/Diisobutylenaddukt 1:1.

Dieses Addukt konnte auch bei einer Belichtung von 9 g Benzophenon in 70 ccm Diisobutylen (2.4.4-Trimethylpenten-(1) erhalten werden (Ausbeute: 79.2 %). Bei dieser Reaktion entstand daneben noch Benzpinakon (20.6 %).

1.5 Chemische und spektroskopische Beschreibung eines neuen Adduktes zwischen Benzophenon und Diisobutylen (2.4.4-Trimethylpenten-(1)

Bei dem in guter Ausbeute isolierten Addukt handelt es sich auf Grund des Molgewichtes in Campher und der Analyse um ein 1:1-Addukt zwischen Benzophenon und Diisobutylen.

Es entfärbt eine wässrige Permanganatlösung nicht, ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 103-107°. Aus einer gekühlten Äthanollösung fällt es in derben Prismen aus.

Die Vermutung, daß es sich bei der Verbindung um ein "Paterno-Addukt" handelt, wie es für tri- und tetrasubstituierte Äthylene bereits beschrieben worden ist (18, 82), bestätigte das IR-Spektrum. Dieses zeigt weder eine Carbonylfrequenz noch eine C=C-Doppelbindung (aliphatisch). Stattdessen liegt eine Absorption im Bereich tetracyclischer Äther (4). Das Addukt ist demnach vergleichbar mit dem von R. STEINMETZ (119) im Mülheimer Arbeitskreis isolierten Benzophenon/Furanaddukt. Um welches der beiden denkbaren Strukturen es sich bei der isolierten Verbindung handelt, konnte bisher nicht entschieden werden.

2. Versuche zur photochemischen C_4-Cycloaddition von Durochinon an arylsubstituierte Olefine

2.1 Darstellung und Eigenschaften der 1:2-Cycloaddukte von Durochinon an Styrol und Styrolderivate

Obwohl bei Belichtungen von Durochinon in Gegenwart von aliphatischen Olefinen festgestellt worden war, daß größere Reste an den C-Atomen der Doppelbindung die Addition verhindern oder erschweren, wurde geprüft, ob ein in Konjugation stehender aromatischer Rest den gleichen Effekt hat.

Es stellte sich dabei heraus, daß Styrol, tr-ß-Methylstyrol, tr-Anethol und Isosafrol noch in der Lage sind, 1:2-Durochinon/Olefinaddukte zu bilden, daß aber schon ß,ß-Dimethylstyrol und Stilben keiner Addition mehr fähig sind.

Während die Umsetzung von Durochinon mit Styrol nahezu quantitativ zu zwei isomeren kristallinen 1:2-Addukten führt, sind die Ausbeuten an kristallinen Additionsprodukten von Durochinon an Styrolderivate trotz sehr langer Belichtungszeiten sehr gering. Auch eine 1:1-Addition wurde nicht erzielt.

Die 1:2-Addukte sind farblos und kristallisieren gut aus Cyclohexan oder Eisessig. Eine wässrige $KMnO_4$-Lösung wird nicht entfärbt.

2.2 Spektroskopische Befunde als Hinweise auf die Adduktstrukturen

In den IR-Spektren der 1:2-Addukte (Tab. 6) findet man C=O-Absorptionen zwischen 1681 und 1639/cm, die auf eine Aufhebung der Konjugation zur Carbonylgruppe hinweisen. Bei den 1:2-Addukten von Durochinon an Vinylacetat und Vinyläthyläther wurde die C=O-Absorption im gleichen Bereich zwischen 1683 und 1700/cm gefunden.

Die UV-Spektren stehen ebenfalls in Einklang mit einer zweifachen Addition an die C=C-Doppelbindungen des Chinons. Die für gesättigte Ketone charakteristische Absorption von 41000/cm bis in den kürzerwelligen Bereich liegt beim Anetholaddukt in Methylenchlorid bei 42 700/cm, beim Isosafroladdukt im gleichen Lösungsmittel bei 43 200/cm. Die Absorptionen des tr-ß-Methylstyroladduktes sowie der Styroladdukte konnten in Methylenchlorid wegen ihrer kurzwelligen Lage nicht mehr nachgewiesen werden.

Tabelle 6

2:1-Addukt	C=O IR	Vierringabsorptionen +) IR			C=O UV max	ε_{max}	Lösgm.
Styrol/Dur. Fp: 286° $C_{26}H_{28}O_4$	1686/cm	1230/cm 1225/cm	915/cm(w)	882	32 000/cm	144	CH_2Cl_2
Fp: 158° $C_{26}H_{28}O_4$	1689/cm	1261/cm	—	879w	31 700/cm	128	
					37 700/cm	434	CH_2Cl_2
					38 500/cm	572	
ß-Methylstyr./Dur $C_{28}H_{32}O_2$ Fp: 308°	1683/cm	1225/cm 1220/cm	925/cm(w)	878 873	31 600/cm 37 350/cm	165 465	CH_2Cl_2
					38 200/cm	640	
Anethol/Dur. $C_{30}H_{36}O_4$ Fp: 258°	1681/cm	1225/cm 1220/cm	923/cm(w)	876	31 850/cm	228	$CHCl_3$
					35 150/cm	2820	$CHCl_3$
					36 200/cm	3500	$CHCl_3$
					42 700/cm	24800	CH_2Cl_2
Isosafrol/Dur. $C_{30}H_{32}O_6$ Fp: 290°	1681/cm	1241/cm	—	880	31 000/cm	257	
					34 700/cm	10400	CH_2Cl_2
					43 200/cm	11900	

+) angegeben von ULERY und Mc CLENON (141)

Während im IR-Spektrum der Addukte eine hypsochrome Verschiebung der aromatischen C=C-Bindung nicht erkannt werden konnte, ist diese in den UV-Spektren der Addukte nachweisbar. Das Anethol hat drei Schultern bei 32 700/cm, 33 900/cm und 34 700/cm, die im Adduktspektrum bei 35 150 und 36 200/cm wiedererscheinen. Ebenso ist die Bande des Isosafrols bei 33 200/cm im Adduktspektrum bis 34 700/cm verschoben.

Alle diese Befunde sind am einfachsten mit einer zweifachen Addition der Olefine an Durochinon unter Vierringbildung zu erklären.

2.3 Zur Cycloaddition von Durochinon an Acenaphthylen

Die C_4-Cycloaddition von Durochinon an Acenaphthylen (Näheres s. C 2.3) führt interessanterweise nicht wie bei allen bisher bekannten Umsetzungen von Durochinon mit arylsubstituierten Olefinen zu einem 1:2-Addukt sondern in einheitlicher Reaktion ausschließlich zu einer 1:1-Cycloadditionsverbindung.

Im Gegensatz zu anderen 1:1-Cycloaddukten spaltet das Durochinon/Acenaphthylenaddukt in Benzol photochemisch in die Ausgangskomponenten zurück, so daß ein vollständiger Umsatz des Durochinons nur bei Verwendung eines Filters photochemisch erreicht wird.

C. Strahlenchemische Reaktionen des Acenaphthylens

1. Photochemische Dimerisation und Rückspaltung

1.1 Bisherige Untersuchungen

Das intensiv gelb gefärbte Acenaphthylen wurde erstmalig von K. DZIEWONSKI u. Mitarb. (29-34) eingehender untersucht. Die Autoren fanden, daß der Kohlenwasserstoff eine sehr polymerisationsfreudige Substanz ist. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß sich in der Folgezeit weitere Forscher mit der Polymerisation und Copolymerisation des Acenaphthylens beschäftigten (17,22,40,41,64-66,67,76, 83,138, 140). Wie die folgende Übersicht zeigt, entstehen thermisch (31), durch Säure katalysiert (33, 40) oder photochemisch (29, 30, 32) verschiedene Polymerisationsprodukte. Allen Reaktionsprodukten ist hingegen gemeinsam, daß sie durch Reaktion an der olefinischen Doppelbindung im Fünfring des Acenaphthylens gebildet worden sind.

V.A. CRAWFORD u. C.A. COULSON (25) erklären die gesteigerte Reaktionsfähigkeit an dieser Stelle des Moleküls mit einer beträchtlichen Erhöhung der freien Valenzen an den C-Atomen der Doppelbindung im ersten Anregungszustand. Die genau so stark aktivierten Positionen 5 und 6 im angegliederten Naphthalinsystem sollen nach Ansicht der Verfasser deshalb nicht reagieren, weil durch eine Dimerisation an diesen Stellen ein energetisch weniger begünstigtes Endprodukt mit chinoiden Doppelbindungen entstehen würde.

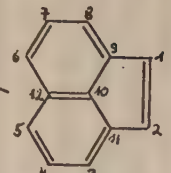
Die im Licht gebildeten farblosen Diacenaphthylene sind auf Grund ihres chemischen Verhaltens (Oxydation, Hydrogenolyse[+)], gesättigter Charakter, thermische Rückbildung von Acenaphthylen) Cyclobutanderivate. Zur Unterscheidung der beiden Dimeren und in Anbetracht des 7-gliedrigen Ringsystems bezeichneten K. DZIEWONSKI u. C. PASCHALSKI (32) das hochschmelzende Produkt als α -, die niedrigschmelzende Verbindung als ß-Heptacyclen.

[+)] Die Hydrogenolyse des α-Heptacyclens sollte zur Racem-, die des ß-Heptacyclens zur Mesoform des Diacenaphthyls-(1.1') führen. Stattdessen wurde von den Autoren das gleiche Diacenaphthyl (1.1') vom Schmelzpunkt 120° erhalten. Die Hydrogenolyse erfolgte mit HJ und rotem Phosphor bei 190-230° unter Druck. Diese Bedingungen mögen der Grund dafür sein, daß nicht beide denkbaren Diastereoisomeren gefunden wurden. Ob es sich bei dem isolierten Produkt um die Meso- oder Racemform des Diacenaphthyls-(1.1') handelt, wurde nicht erwähnt.

Acenaphthylen

Polymeres Acenaphthylen
$(C_{12}H_8)_4$, farblos
(63)

γ-Str. fest



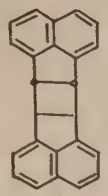
110° fest → Polyacenaphthylen $(C_{12}H_8)_{22}$
farblos, amorph Fp: 345 – 350°

280° fest → + Dekacyclen, Acenaphthen, Fluorocyclen
bronzegelb farblos strohgelb
Fp: 387° Fp: 95° Fp: 396°

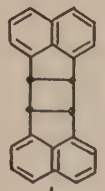
hν Lsg. → gelb, Fp: 93°

0° BF_3 → Hochpolymeres Acenaphthylen (40, 41)

H^+ Lsg. →

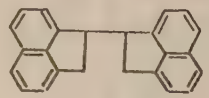


α-Heptacyclen
: 307°



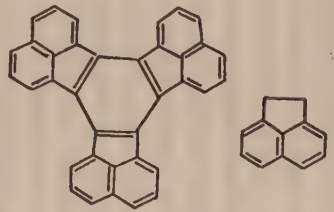
β-Heptacyclen
Fp: 232°

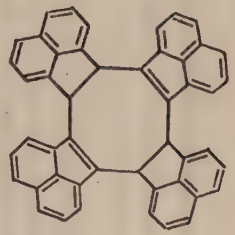
HJ, roter Phosph. 200°



7.7-Biacenaphthyl
Fp: 120°

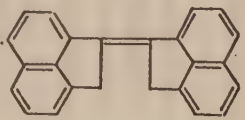
Allopolyacenaphthylen
$(C_{12}H_8)_5$ gelb, amorph
Fp: 185–190°





Biacen, gelb, violette Fluoreszenz
Fp: 277°

HJ, roter Phosp. 180°



Durch Röntgenstrukturanalyse des α-Heptacyclens stellten J.D. DUNITZ und L. WEISSMANN (28) kristallographisch sicher, daß α-Heptacyclen Cyclobutanstruktur besitzt und zentrosymmetrisch ist.

Die eindeutige sterische Zuordnung der Heptacyclene gelang G.W. GRIFFIN u. D.F. VEBER (50) durch Ozonabbau zu den Cyclobutantetracarbonsäuren und anschließende Veresterung der Säuren mit Diazomethan. Aus α-Heptacyclen entsteht so das von G.W. GRIFFIN u. A.F. VELLTURO u. K. FURUKAWA (51) wie auch von R. CRIEGEE u. H. HÖVER (26) bereits auf anderem Wege hergestellte, ab 200° thermodynamisch instabile cis, trans, cis-1.2.3.4-Tetracarbomethoxycyclobutan, aus ß-Heptacyclen das all-cis-1.2.3.4-Tetracarbomethoxycyclobutan. Beide Stereoisomeren können bei 300° in den stabileren all-trans-Tetraester übergeführt werden. Bei einer trans-Verknüpfung des einen oder beider Acenaphthenreste mit dem Vierring, wie sie unabhängig voneinander von P. de MAYO (74) und J.A. BALTROP (2) für das C_4-Cycloaddukt von Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäurediäthylester an Cyclohexen gefunden wurde, hätte entweder die cis-cis-trans-trans-Säure (1 Acenaphthenrest trans verknüpft) oder die all-trans-Säure (beide Acenaphthenreste trans verknüpft) entstehen müssen.

Entgegen den Angaben von DZIEWONSKI u. PASCHALSKI (30), daß Acenaphthylen bei Belichtung in Pulverform und in Lösung zum cis- und tr-Dimeren dimerisiert, behaupten A.W. CAMPBELL, N. H. CROMWELL u. J.J. HAGER (20), daß Acenaphthylen, - in Festsubstanz dem Licht ausgesetzt - , polymerisiert. Nach neuesten Befunden von GRIFFIN u. VELLTURO (50) soll die Belichtung von Acenaphthylen in Festsubstanz, - im scharfen Gegensatz zur Photodimerisation in Lösung - , nur zum tr-Cyclobutadiacenaphthylen führen.

Die γ-Bestrahlung von Acenaphthylen in Festsubstanz führt nach C.S. HSIA CHEN (63) bei Dosisleistungen von 0.8 - 4.1 x 10^6 h^{-1} nur zu polymerem Acenaphthylen mit einem mittleren Molekulargewicht von 600. - Dimere Cyclobutadiacenaphthylene wurden nicht isoliert.

E.J. BOWEN u. J.D.F. MARSH (12) bestimmten im Rahmen ihrer Untersuchungen über verschiedene Möglichkeiten der Fluoreszenzlöschung bei Kohlenwasserstoffen (9, 11, 13, 14) Quantenausbeuten für die photochemische Dimerisierung des Acenaphthylens. Eine photochemische Rückspaltung wurde ausgeschlossen. Hemmexperimente ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit direkt der Lichtintensität proportional ist und im molaren Konzentrationsbereich von 1.6 x 10^{-1} -1.1 von Sauerstoff nicht beeinflußt wird. In Toluol (Abweichung zu anderen Lösungsmitteln ca. 20 %) wurde bei 11° eine Quantenausbeute von 0.03 gefunden.

Die experimentell gefundenen Werte sind mit folgendem Ausdruck für die Quantenausbeute vereinbar:

$$\varphi = \frac{K_1 K_2 (A)}{1 + K_2 (A)}$$

Hierin stellt K_1 den theoretischen, bei jeder Temperatur zu 0.18 gefundenen Grenzwert für hohe Konzentrationen dar, während K_2 bei dieser Reaktion eine Gleichgewichtskonstante ist. Auf Grund früherer Arbeiten (9, 10, 11, 13, 14, 15, 17, 18) sind die Autoren der Ansicht, daß die Acenaphthylendimerisation über die Bildung und Anregung von van der WAAL'schen Komplexen verläuft. Derartige Mechanismen zeichnen sich durch einen negativen Temperaturkoeffizienten (φ fällt mit steigender Temperatur) und dadurch aus, daß die Viskosität des Lösungsmittels keine Rolle spielt (9). Spektroskopisch wurde dieser Komplex nicht nachgewiesen. Für seine Bildungswärme berechnen sich 1.5 Kcal./Mol. Dieser Wert liegt in vergleichbarer Größenordnung mit denen für andere zwischenmolekulare Reaktionen.

In einer kürzlich erschienen Arbeit (15) weist BOWEN darauf hin, daß man zum gleichen Zeitgesetz, wie oben erwähnt, kommen kann, wenn die Dimerisation des Acenaphthylens über einen bimolekularen Triplettzustand formuliert wird (s. C 5.1). Auch mit dieser Vorstellung ist die Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute vereinbar.

Nach A. Mustafa (80) liegt belichtetes Acenaphthylen, analog dem angeregten Anthracen (125), in einem photochemischen Gleichgewicht zwischen Grundzustand und einer biradikalischen Anregungsform vor.

Eine gleichartige Vorstellung entwickelte G.O. SCHENCK (104) auf Grund des Befundes, daß Acenaphthylen ein Sensibilisator für die photochemische O_2-Übertragung in methanolischer Lösung ist. Der Mechanismus der O_2-Übertragung wird dahingehend gedeutet, daß phototrop isomere Acenaphthylendiradikale extrem schnell mit O_2 zu ebenfalls kurzlebigen Zwischenverbindungen der Zusammensetzung $\text{Sens.}^{\text{rad}} \ldots O_2$ reagieren, die in den angelagerten Sauerstoff entweder durch Reaktion mit einem Akzeptor oder durch Zerfall wieder abgeben.

Den Beobachtungen von SCHENCK stehen die Angaben von BOWEN gegenüber, der in Toluol keinerlei Hemmeffekte durch Sauerstoff bei der Dimerisation des Acenaphthylens fand. Dies ist nicht zwingend ein Widerspruch, da der Sauerstoffeffekt möglicherweise konzentrationsabhängig ist. Auch ein Einfluß des Lösungsmittels muß eventuell in Rechnung gesetzt werden.

Die erste sensibilisierte Photodimerisation des Acenaphthylens gelang R. WOLGAST (144) mit Rose Bengale als Sensibilisator in methanolischer Lösung. Die Reaktion erfolgt mit einer Quantenausbeute von 0.05 und wird durch O_2, Durochinon u.a. gehemmt. Da ein Acenaphthylenzusatz bei der durch Rose Bengale sensibilisierten O_2-Übertragung auf Dimethylfuran infolge einer Adduktbiradikalbildung eine Hemmung bewirkt, muß man für die durch Rose Bengale sensibilisierte Acenaphthylendimerisation eine Zwischenreaktionssensibilisierung vom Typ der durch die gleichen Xanthenfarbstoffe bewirkten O_2-Übertragung gemäß dem folgenden Schema annehmen:

$$\text{Rose Bengale}^{+\cdot} + \text{Acen.} \longrightarrow \text{Rose Bengale} \ldots \text{Acen.}^{+\cdot} \longrightarrow \text{Rose Bengale} + \text{Acen.}$$

Eine durch Chinone sensibilisierte Photodimerisation des Acenaphthylens wurde bisher nicht oder nicht eindeutig nachgewiesen. So gelangte G. PFUNDT (85) bei Belichtung von Chloranil in Gegenwart von Acenaphthylen zu einem 1:1-C_4-Cycloadditionsprodukt und nicht zu dimerem Acenaphthylen. Dagegen war bei Belichtung von Phenanthrenchinon und Acenaphthylen kein Addukt sondern Dimeres nachzuweisen (86). Wie Untersuchungen von S. FARID (35) ergaben, findet die Dimerisation des Acenaphthylens auch noch statt, wenn das Extinctionsverhältnis von Phenanthrenchinon zu Acenaphthylen 10:1 ist. Ob eine echte Sensibilisierung vorliegt, konnte wegen der Überlagerung der Absorptionen von Chinon und Kohlenwasserstoff sowie wegen der geringen Ausbeute an Dimerisierungsprodukt vorerst nicht eindeutig entschieden werden.

1.2 Eigener Ausgangspunkt

Wie in Kapitel B geschildert, ist Durochinon fähig, C_4-Cycloadditionsprodukte mit aliphatischen und aromatisch substituierten Olefinen zu bilden. Es war nun von Interesse, ob sich Durochinon bei Belichtung in Gegenwart von Acenaphthylen ebenfalls an den Kohlenwasserstoff addierte oder ob Photodimerisation - eventuell sogar eine sensibilisierte Dimerisation - eintrat.

Um die photochemische Dimerisation des Acenaphthylens in Gegenwart des Chinons zu prüfen, war es jedoch zunächst nötig, die Befunde von DZIEWONSKI und Mitarb. unter exakten Versuchsbedingungen und definierten Einstrahlungsverhältnissen nachzuarbeiten. Von den Autoren war keine Durchlässigkeitsgrenze der verwendeten Glasgefäße bestimmt worden, so daß eine photochemische Rückspaltung der Dimeren nicht ausgeschlossen war. Obwohl sie ein rasch eintretendes Gleichgewicht bei der Photodimerisation des Acenaphthylens bemerkt hatten, wurde eine photochemische Rückspaltung nicht weiter berücksichtigt.

Zur Prüfung der Frage, ob es sich bei der von DZIEWONSKI und Mitarb. beobachteten cis/trans-Selektion bei Variation der Acenaphthylenkonzentration in Benzol oder bei Variation des Lösungsmittels um echte Konzentrations- bzw. Lösungsmitteleffekte handelte, erschien mir aber eine Untersuchung der photochemischen Rückspaltung der Dimeren unerläßlich. Ebenso gut konnte nämlich die verschiedene Löslichkeit der Dimeren in den einzelnen Lösungsmitteln der Grund für eine unterschiedlich starke Rückspaltung sein, wodurch ein falsches Bild des tatsächlich entstehenden Isomerenverhältnisses entworfen wurde.

Die bisher bekannten Ergebnisse über den Sauerstoffeinfluß auf die Photodimerisation waren nur schlecht miteinander vereinbar und bedurften der Klärung, zumal sie Beiträge zum Mechanismus der Acenaphthylendimerisation liefern konnten. Über einen Sauerstoffeinfluß auf die photochemische Rückspaltung lag bisher überhaupt kein Ergebnis vor. Da von DZIEWONSKI nicht erwähnt worden ist, ob seine Versuche unter Sauerstoffausschluß durchgeführt worden sind, war eine weitere Möglichkeit zur Erklärung einer cis/trans-Selektion gegeben.

1.3 Dimerisation und Rückspaltung bei Belichtung unter Argon

Belichtet man durch Solidexglas (durchlässig bis 39 000/cm) eine benzolische Acenaphthylenlösung mit einer Hg-Dampflampe[+)] , so dimerisiert der Kohlenwasserstoff und es entstehen die beiden isomeren Cyclobuta-diacenaphthylene. Das cis-Dimere bleibt in Lösung, das tr-Dimere kann aus der Belichtungslösung ausfallen, wenn die molare Konzentration größer als 3×10^{-3} wird. Bei langen Belichtungszeiten verschob sich das Isomerenverhältnis zugunsten von tr-Diacenaphthylen.

Dieses Ergebnis konnte, - wie im folgenden nachgewiesen -, daher rühren, daß eine photochemische Rückspaltung des cis-Dimeren ablief; es war aber auch möglich, daß die Dimerisation zum tr-Dimeren anders verläuft als die Dimerisation zum cis-Dimeren.

Um eine photochemische Rückspaltung auszuschalten, belichtete ich eine 10^{-1} molare Acenaphthylenlösung 7, 14 und 30 Stdn. in der WGI-Filterapparatur (s. E. 2. Filter).

Die isomeren Diacenaphthylene fielen daraufhin in jedem der drei Versuche im Verhältnis 1:1 an.

+) Ein thermischer Dunkelversuch (1 g Acenaph. in 100 ccm Bz. 5 Stdn. am Rückfluß gekocht) führte nicht zu cis- oder tr-Diacenaph.

Will man das Isomerenverhältnis auch bei Belichtung von 10^{-2} und 10^{-3} molaren Lösungen exakt feststellen, so sind sehr lange Belichtungszeiten in der WGI-Filterapparatur erforderlich. Auch spektroskopisch ist wegen der geringen Quantenausbeute für die Dimerisation des Acenaphthylens im Konzentrationsbereich um 10^{-2} keine Aussage über das Isomerenverhältnis zu machen. Außerdem ist im spektroskopischen Versuch wegen der Überlagerung der UV-Spektren von cis- u. trans-Diacenaphthylen eine Bestimmung unmöglich.

Wie ich feststellte, haben die Dimeren sehr hohe ε-Werte im Bereich der Hg-Linien bei 32 u. 33000/cm und können photochemisch zurückspalten+).
Das bedeutet:

Jede Belichtung führt zu einem photostationären Reaktionsgemisch, in dem die photochemische Dimerisation und Rückspaltung mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen.

Da die cis-Dimerenkonzentration während der Belichtung laufend ansteigt, die tr-Dimerenkonzentration aber von einer molaren Konzentration von 3×10^{-3} an konstant bleibt, weil das tr-Dimere ausfällt, verschiebt sich das Extinctionsverhältnis der gelösten Dimeren stark zugunsten des cis-Dimeren. Es ist darum zwanglos zu erklären, warum ich nach 7-stdg. Belichtung einer 10^{-1} molaren Acenaphthylenlösung aus dem Belichtungsansatz die Dimeren im Verhältnis 1:1 isolieren konnte, während ich bei der Aufarbeitung einer Lösung, die 24 Stdn. belichtet worden war, ein Isomerenverhältnis von 1:2.5 (cis:trans) fand.

Belichtet man durch Solidexglas 2 Stdn. jeweils eine 2.5×10^{-2} molare (1.5 g) Lösung cis- bzw. eine 3×10^{-3} molare (1.5 g) Lösung tr-Cyclobutadiacenaphthylen in Benzol, so absorbieren die Dimeren das Licht der Hg-Linien kurzwelliger als 30 000/cm total. Das tr-Dimere absorbiert noch zusätzlich bei 27 300/cm ($E=0.6$ für $c = 3 \times 10^{-3}$). Infolge der Lichtfilterwirkung des Acenaphthylens sollte sich aber diese Absorption bei der photochemischen Spaltung nicht so stark auswirken.

Bei gleicher Quantenausbeute für die Spaltung des cis- wie tr-Dimeren müßte etwas mehr tr- als cis-Dimeres bei den Versuchsansätzen gespalten werden.

Tatsächlich isolierte ich 1.18 g cis- u. 1.15 g tr-Dimeres (unumgesetztes Dimeres

Die Dimerenspaltung läßt sich auch spektroskopisch an der Ausbildung des Acenaphthylenmaximums bei 29 400/cm verfolgen.

Ich belichtete in einer Quarzküvette auf einer optischen Bank jeweils eine 10^{-4} molare Lösung tr- bzw. eine 2.3×10^{-4} molare Lösung cis-Diacenaphthylen (E bei 30 u. 32 000 nahezu gleich bei beiden Dimeren).

+) Die Dimeren werden nach 5-stdg. Kochen in Benzol unverändert zurückgewonnen (750 mg Dimeres in 100 ccm Benzol).

Verfolgt man das Ansteigen des Acenaphthylenmaximums im Abstand von 15 Minuten, so erhält man die in Tabelle 7 zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle 7

Zeit (Min.)	cis-Dim. (2.3×10^{-4}) $E_{Acen.}$	tr-Dim. (10^{-4}) $E_{Acen.}$
15	0.06	0.04
30	0.11	0.10
45	0.16	0.14
60	0.21	0.19
75	0.26	0.23
90	0.31	0.27
105	0.35	0.30
120	0.39	0.35

Die cis-Dimerenspaltung scheint geringfügig schneller zu gehen. Die Abweichungen der E-Werte liegen aber innerhalb der Meßgenauigkeit, so daß die Quantenausbeute für die Spaltung des cis- wie trans-Cyclobutadiacenaphthylens als identisch bezeichnet werden kann.

1.4 Über die unterschiedliche Beeinflussung der Photodimerisation und Photorückspaltung durch Sauerstoff

Nach 7-stdg. Belichtung einer 10^{-1} molaren benzolischen Acenaphthylenlösung unter Sauerstoff +)durch Solidexglas, stellte ich fest, daß der Belichtungsansatz nur in der geringen Ausbeute von 4.3 % (130 mg) cis-Dimeres und kein tr-Dimeres enthielt.

Im Gegensatz dazu waren bei einer Belichtung unter Argon unter denselben Bedingungen die Dimeren im gleichen Verhältnis in einer Gesamtausbeute von 14.3 % (427 mg) entstanden.

Es war also ein deutlicher Sauerstoffeffekt zu verzeichnen, den BOWEN u. MARSH in Toluol im Konzentrationsbereich 1.6×10^{-2} - 1.1 molarer Lösungen ausdrücklich verneint hatten (12). Dieser Befund deckt sich dagegen mit Ergebnissen im Arbeitskreis von G.O. SCHENCK (48, 99, 102, 111, 117, 118,), wonach Acenaphthylen die O_2-Übertragung auf α-Terpinen, die zu Askaridol führt, in methanolischer Lösung zu sensibilisieren vermag.

+) Eine O_2-Aufnahme konnte nicht registriert werden.

Da von BOWEN eine Rückspaltung der Dimeren ausgeschlossen worden war, konnte der Effekt bei meinen Versuchen allerdings dadurch aufgetreten sein, daß der Sauerstoff die Rückspaltung des tr-Dimeren stärker beeinflußte als die des cis-Dimeren.

Um die Möglichkeit einer Spaltung der Dimeren auszuschließen, belichtete ich 30 Stdn. eine 10^{-1} molare Acenaphthylenlösung unter O_2 in der WGI-Filterapparatur.

Ich fand bei der Aufarbeitung des Versuchsansatzes aber ebenfalls nur 3.6 % cis-Dimeres. Ein Blindversuch unter Argon ergab dagegen 20.6 % Dimeres im Isomerenverhältnis 1:1. Hierdurch war bewiesen, daß unter O_2 eine vollständige Inhibierung der Dimerisation zum tr-Dimeren und eine Hemmung der Dimerisation zum cis-Dimeren stattfindet.

Zur Untersuchung des Einflusses von O_2 auf die Spaltung der Dimeren, belichtete ich 2 Stdn. jeweils 1.5 g cis- u. tr-Diacenaphthylen unter O_2 und verglich die Resultate mit Spaltungsversuchen unter Argon.

Tabelle 8

	1.5 g cis-Dim. 200 ml Benzol Argon	1.5 g cis-Dim. 200 ml Benzol O_2	1.5 g tr-Dim. 200 ml Benzol Argon	1.5 g tr-Dim. 200 ml Benzol O_2
cis-Dim. rückgew.	1.18 g	0.81 g	---	---
tr-Dim. rückgew.	---	---	1.15 g	1.07 g
Acenaphth.				
berechnet	0.32 g	0.69 g	0.35 g	0.43 g
gefunden	0.20 g	0.65 g	0.20 g	0.34 g

Wie man erkennt, läuft die cis-Dimerenspaltung unter O_2 ungefähr doppelt so schnell ab wie die Spaltung unter Argon. Dagegen hat der Sauerstoff auf die tr-Dimerenspaltung nur einen unwesentlichen Einfluß.

Eine Rückdimerisation des durch Spaltung unter Argon entstandenen Acenaphthylens muß vernachlässigbar sein, da kein tr-Dimeres (bei der cis-Dimerenspaltung) und kein cis-Dimeres (bei der tr-Dimerenspaltung) isoliert werden konnte.

Werden die Dimeren bei Belichtung unter O_2 nicht angeregt (Versuche in der Filterapparatur), so ist keine Steigerung der Spaltungsgeschwindigkeit beim cis-Dimeren wie auch beim tr-Dimeren gegenüber einer Belichtung unter Argon festzustellen.

1.5 Zusammenfassung der Befunde

Bei Belichtung benzolischer Acenaphthylenlösungen unter Argon im molaren Konzentrationsbereich um 10^{-1} entstehen die isomeren Cyclobutanderivate im Verhältnis 1:1 wenn dafür gesorgt ist, daß keine photochemische Rückspaltung der Dimeren eintreten kann. Diese ist bei Einstrahlung mit ungefiltertem Licht möglich und verläuft für cis- und tr-Cyclobuta-diacenaphthylen mit der gleichen Quantenausbeute.

Bedingt durch die geringe Löslichkeit von tr-Cyclobuta-diacenaphthylen in Benzol muß sich bei Belichtung von Acenaphthylen über eine längere Zeit (Absinken der Acenaphthylenkonzentration) das Isomerenverhältnis der Dimeren - wegen der Spaltung des gelösten cis-Dimeren - zugunsten des tr-Dimeren verschieben.

Nur so können Befunde von DZIEWONSKI verstanden werden, die besagen, daß sich bei Belichtung von verdünnten benzolischen Acenaphthylenlösungen verhältnismäßig mehr tr-Cyclobuta-diacenaphthylen bildete als bei Anwendung von konzentrierter benzolischen Lösungen.

Die Dimerisation des Acenaphthylens unter Sauerstoff ergab eine vollständige Inhibierung der tr- und eine Hemmung der cis-Dimerenbildung.

Unter Sauerstoff läuft die cis-Dimerenspaltung nach präparativen Befunden schneller ab als unter Argon. Auf die tr-Dimerenspaltung hat Sauerstoff keinen maßgeblichen Einfluß.

2. Photoreaktionen in Gegenwart von Durochinon

2.1 Vorbemerkung

Nach den bei der Dimerisation des Acenaphthylens unter Sauerstoff erhaltenen Befunden sah es so aus, als ob für die cis-Dimerenbildung eine andere Terminationsreaktion ablaufen würde als für die Dimerisation zum trans-Dimeren.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob Durochinon die Dimerisation im gleichen Sinne wie Sauerstoff zu beeinflussen vermochte.

2.2 Erörterung der Einstrahlungsverhältnisse

Will man den Einfluß von Durochinon auf die photochemische Dimerisation des Acenaphthylens studieren, so werden die Untersuchungen bei Belichtung durch Solidexglas erheblich dadurch gestört, daß sich

1. die Absorptionen der Ausgangskomponenten überlagern
2. die ε-Werte des Acenaphthylens im Einstrahlungsbereich der Hg-Linien bis zu 18 mal größer sind als die von Durochinon
3. die Reaktionsprodukte im gleichen Bereich wie die Ausgangskomponenten absorbieren.

Wie man bei Betrachtung der Abbildung 6 und Tabelle 9 sieht, ist eine selektive Einstrahlung in das Durochinon nur zu erreichen, wenn die Acenaphthylenkonzentration sehr klein gegenüber der Durochinonkonzentration ist und man außerdem nur in den langwelligen Bereich des Durochinonspektrums einstrahlt. Durch allzu große Konzentrationsunterschiede sind aber wiederum allgemeingültige Befunde nicht zu erwarten.

Eine selektive Einstrahlung in das Acenaphthylen ist dagegen wegen seiner hohen ε-Werte ohne allzu große Konzentrationsunterschiede in Bezug auf Durochinon zu erreichen.

Um eine photochemische Rückspaltung der Reaktionsprodukte auszuschalten, ist es in jedem Falle - bei selektiver Einstrahlung in das Durochinon und in das Acenaphthylen - ratsam, die kurzwelligen Linien der Hg-Lampe auszufiltern.

Abb. 6

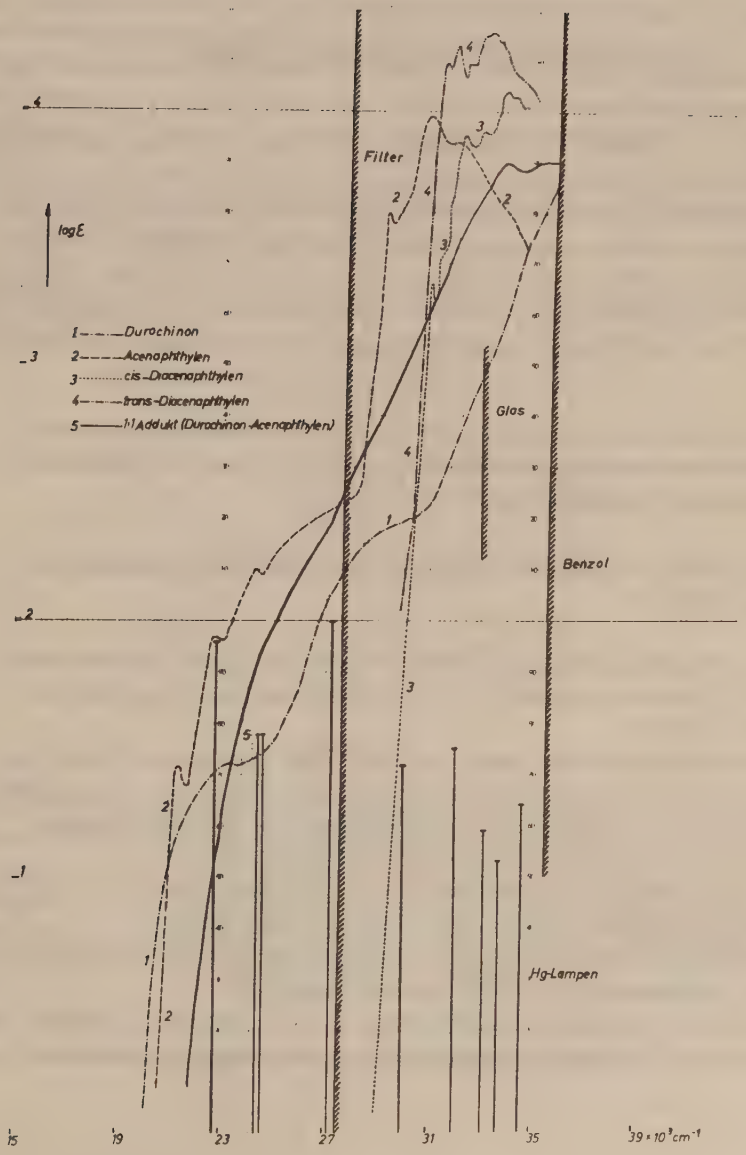

log E
1 Durochinon
2 Acenaphthylen
3 cis-Diacenaphthylen
4 trans-Diacenaphthylen
5 1:1 Addukt (Durochinon-Acenaphthylen)
Filter
Glas
Benzol
Hg-Lampen
4
3
2
1
15
19
23
27
31
35
39 · 10³ cm⁻¹

Tabelle 9

ε-Werte der diskutierten Verbindungen in Benzol

Hg-Linien	Acenaphth.	Durochinon	cis-Dim.	tr-Dim.	Addukt
22 900/cm	89	26.5	---	---	11.5
24 4 u. 64/cm	160	30.0	---	---	75.2
27 300/cm	267	135.0	---	204	280.0
30 000/cm	4700	253	45	1421	1116.0
32 000/cm	8300	563	7200	16500	3500.0
33 100/cm	5700	1163	8700	20700	4800.0

Bei Belichtungen durch Solidexglas muß man sich bewußt sein, daß alle Komponenten im Verhältnis ihrer Extinctionen Licht bekommen und entsprechend photochemische Reaktionen eingehen können.

2.3 Isolierung und Eigenschaften eines C_4-Cycloadduktes von Durochinon an Acenaphthylen

Bei Belichtung von Acenaphthylen und Durochinon im molaren Verhältnis 1:2 und 1:3 durch Solidexglas wurde neben Acenaphthylen auch noch Durochinon angeregt.

Nach 7-stdg. Belichtung konnte ich jedoch weder cis- noch tr-Dimeres isolieren, sondern fand zusammen mit nicht umgesetztem Durochinon und Acenaphthylen eine schwach gelb gefärbte, kristalline Substanz, die sich aus Cyclohexan, Aceton, Dioxan, CCl_4 oder Eisessig umkristallisieren ließ.

Sie fiel danach in Bröckchen oder Plättchen an, sublimierte ab ca. 160° C und schmolz im geschlossenen Röhrchen scharf bei 208 - 209° C.

Permanganatlösung wurde nur sehr langsam von ihr entfärbt, eine Addition von Brom in Eisessig konnte nicht beobachtet werden.

Die Analyse und Molgewichtsbestimmungen in Benzol und Campher ergaben, daß es sich um ein 1:1-Addukt zwischen Durochinon und Acenaphthylen handelte.

Das Addukt ist thermisch nicht darstellbar[+)] und läßt sich auch thermisch nicht in seine Komponenten spalten.

Photochemisch ist es dagegen labil und spaltet zum Teil zurück. Das photochemische Gleichgewicht liegt mehr auf der Seite des Adduktes, da sowohl nach 7 wie nach 24 stdg. Belichtung noch 80 % des Adduktes vorlagen. Der fehlende Rest konnte als Acenaphthylen und Durochinon wiedergewonnen werden. Eine Dimerisation des zurückgebildeten Acenaphthylens konnte nicht nachgewiesen werden.

2.4 Spektroskopische Verfolgung des Adduktzerfalls in Lösung (UV-spektroskopisch) und in Festsubstanz (IR-spektroskopisch)

Kurve 0 der Abb. 7 stellt das UV-Spektrum des Adduktes in $CHCl_3$ dar.

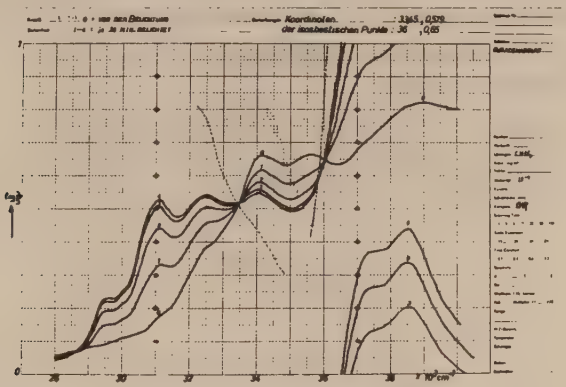


Abb. 7

Bei Belichtung des Küvetteninhaltes durch eine Glasoptik und Registrierung der Spektren im Abstand von jeweils 30 Minuten ergeben sich die Kurvenzüge 1 - 4.

Man erkennt deutlich die Ausbildung neuer Maxima bei 29 600, 32 500, 37 500 u. 38 500/cm während die Maxima des Adduktes bei 34 100 u. 35 600/cm abnehmen. Bei 33 450 u. 36 000/cm bilden sich isosbestische Punkte aus, die auf einen streng stöchiometrischen Ablauf der Reaktion hindeuten.

+) Das Acenaphthylen polymerisiert etwas in Gegenwart von Durochinon.

Im Gegensatz dazu fand ich, daß zwar die Koordinaten des Acenaphthylens (Durochinon absorbiert in Chloroform bei dieser Konzentration noch nicht) im großen und ganzen mit denen des 1. isosbestischen Punktes identisch sind (isosb. Punkt: 33.45; 0.52, Acenaph.: 33.45; 0.51), die Koordinaten des Durochinons und Acenaphthylens bei 36 000/cm jedoch nicht gut mit denen des isosbestischen Punktes übereinstimmen (isosb. Punkt: 36; 0.65, Durochinon + Acen.: 36; 0.82).

Es kann sein, daß das Durochinon noch geringfügig an einer Parallelreaktion beteiligt ist, die allerdings von der gleichen Ordnung sein sollte wie der photochemische Zerfall des Adduktes (123).

Führt man die photochemische Spaltung des Adduktes in Benzol durch, so ist wegen der Eigenabsorption des Benzols nur die Ausbildung eines isosbestischen Punktes zu sehen. Die Koordinaten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen einer gleichmolaren Acenaphthylenlösung und Durochinonlösung überein.
(isosb. Punkt: 33.75; 0.65. Acenaph.+ Durochinon: 33.75; 0.63)
Abb. 8 zeigt den Zerfall in Benzol.

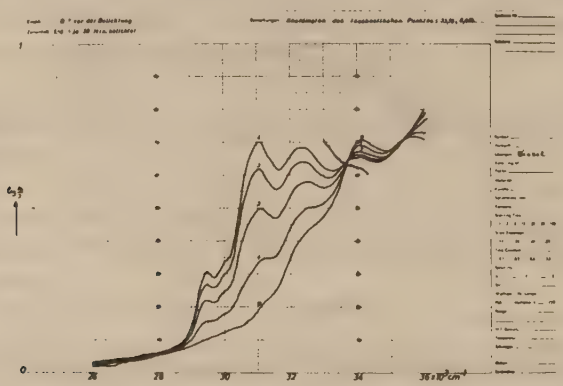
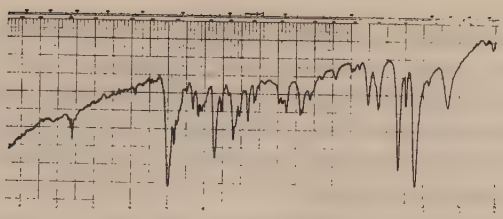
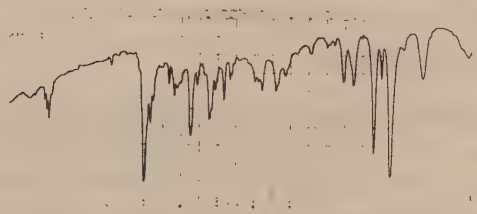


Abb. 8

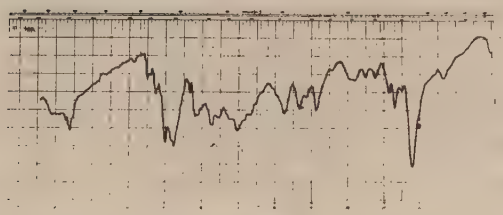
Bei Belichtung eines KBr-Preßlings vom Addukt durch eine Glasoptik, werden vermutlich nicht erst Durochinon und Acenaphthylen zurückgebildet.

Abb. 9 a - e

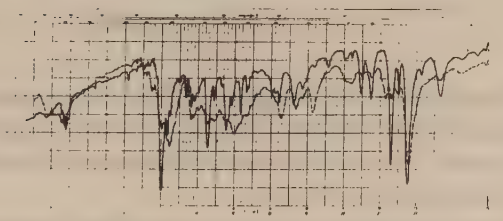




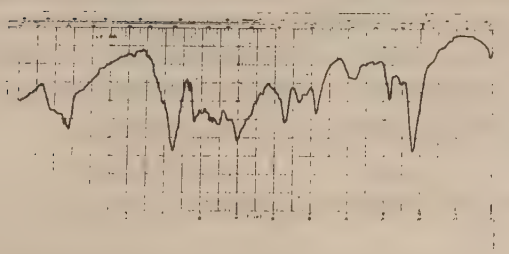
2 Stdn. belichtet



5 Stdn. belichtet



15 Stdn. belichtet



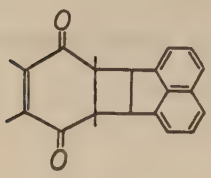
42 Stdn. belichtet

Nimmt man die Spektren nach jeweils 2, 5, 15 u. 42-stdg. Belichtung auf, (Abb.9) so kann man verfolgen, wie die konjugierte C=O-Absorptionsbande an Intensität verliert und eine breite Bande im Bereich konjugierter C=C-Absorptionen immer ausgeprägter erscheint. Außerdem wird eine assoziierte OH-Absorption sichtbar +) und die für cis-disubstituierte Verbindungen charakteristische Bande bei 12.3 µ (812/cm) verliert an Intensität.

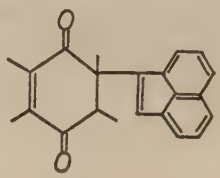
Das IR-Spektrum des Belichtungsendproduktes läßt vermuten, daß ein Polymerisationsprodukt gebildet worden ist.

2.5 Zur Struktur des Cycloadduktes

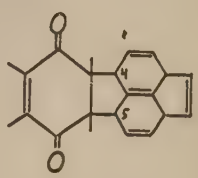
Für eine 1:1-Addition von Durochinon an Acenaphthylen gibt es viele Möglichkeiten. IR- (Abb. 9 a), UV- (Abb. 10) und NMR-Spektrum (Abb. 12) des Adduktes schließen aber Strukturen, die eine Addition an die C- oder O-Atome der Carbonylgruppen des Durochinons verlangen, eindeutig aus. Eine Addition von Durochinon an die reaktionsfähigen Positionen 5 und 6 des Acenaphthylens ist auf Grund des NMR-Spektrums, das Aromatenprotonen zeigt, ebenfalls unmöglich.



XX



XXa



XXb

Zur Diskussion stehen deshalb nur zwei Formeln, XX und XXa. Von XX sind außerdem Stereoisomere denkbar. Beide enthalten die Strukturelemente eines α,ß-ungesättigten Ketons. Anstelle des Acenaphthylenrestes in XXa befindet sich in XX aber ein Acenaphthengrundgerüst.

Durch das IR-Spektrum läßt sich schlecht zwischen beiden Formeln entscheiden. Man erkennt eine für α,ß-ungesättigte Ketone charakteristische Bande bei 1672/cm und zwei Banden bei 1626/cm und 1603/cm, die auf konjugierte C=C-Gruppen hinweisen. Obwohl cis- und trans-Cyclobutadiacenaphthylen bei 1603/cm auch absorbieren, ist diese Absorption allein noch nicht für die Aufhebung der Doppelbindung am Fünfring des Acenaphthylens im Addukt beweisend.

+) Möglicherweise hat die KBr-Pille H_2O angezogen.

Das UV-Spektrum des Adduktes in Chloroform zeigt Abb. 10. Wie man erkennt, ist die für methylsubstituierte p-Chinone charakteristisch aufgespaltene Bande des Durochinons (37) bei 37 250/cm und 38 450/cm nicht mehr vorhanden, sondern hypsochrom bis 39 000/cm verschoben und in einer Bande vom log ε-Wert: 3.92 l/Mol x cm vereinigt. Bei disubstituierten ungesättigten Ketonen liegt sie zwischen 38 600/cm und 40 200/cm und hat einen log ε-Wert von ca. 4 l/Mol x cm (36, 145). Lage wie Intensität der Bande im Adduktspektrum entsprechen also den angegebenen Absorptionsregeln.

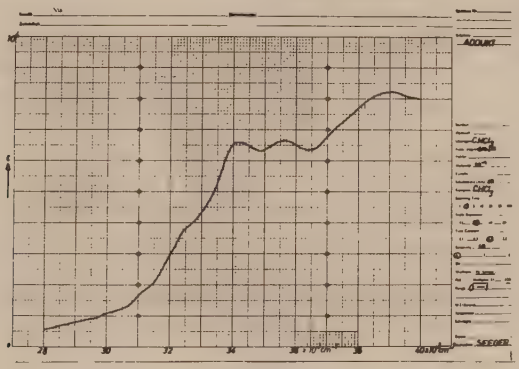


Abb. 10

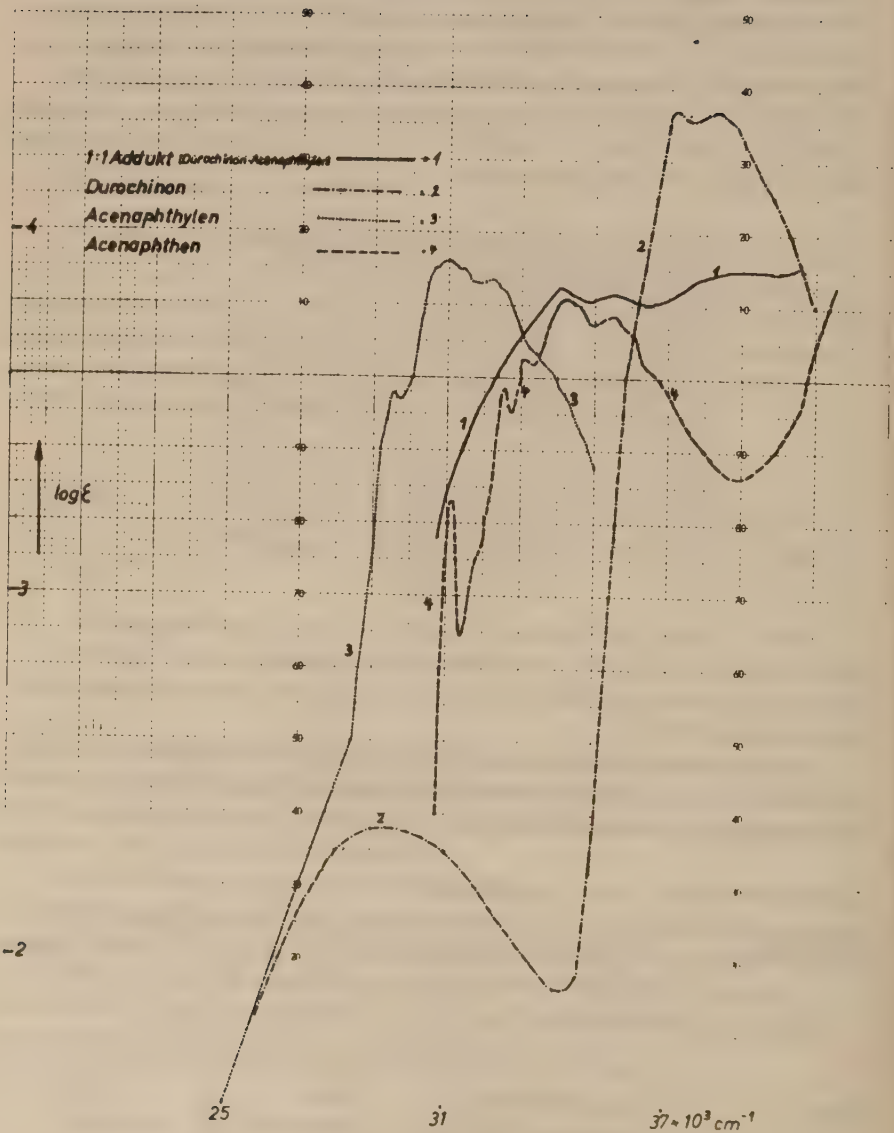
In Abb. 11 sind die UV-Spektren (gemessen in $CHCl_3$) von Acenaphthylen, Acenaphthen, Durochinon und Addukt übereinander gezeichnet. Würde das Addukt ein substituiertes Acenaphthylen sein, so dürften seine Absorptionsbanden nicht so kurzwellig liegen.

Wie man erkennt, absorbiert das Addukt dagegen aber im gleichen Bereich wie Acenaphthen und ist auch hinsichtlich der Intensität der Banden mit diesem Kohlenwasserstoff sehr gut vergleichbar (s. Tab. 10).

Tabelle 10

Acenaphthen	Maxima in $CHCl_3$	ε (l/Mol cm)	log ε (l/Mol cm)
	34 100-34 400/cm	6520	3.81
	35 500/cm	5850	3.77
Addukt	34 000-34 400/cm	6600	3.82
	35 600/cm	6650	3.82

Abb. 11


1:1 Addukt Durochinon-Acenaphthylen
Durochinon
Acenaphthylen
Acenaphthen
1
2
3
4
log ε
-4
-3
-2
25
31
$\tilde{\nu} \cdot 10^3\ cm^{-1}$

Die geringfügig höheren ε-Werte des Adduktes müssen auf den Einfluß von Vorabsorptionen α,β-ungesättigter Ketone zurückgeführt werden (24).

Das UV-Spektrum spricht also sehr eindeutig für XX und schließt XXa aus.

Trotzdem wurde noch das NMR-Spektrum (gemessen in $CDCl_3$) für die Strukturdeutung herangezogen (Abb. 12)

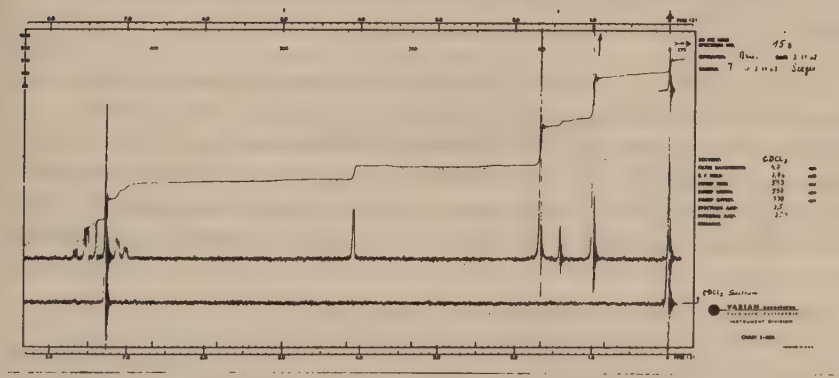


Abb. 12

Dieses zeigt eine Bandengruppe bei 2.5-3 τ (Aromatenprotonen) und je ein Signal bei 5.9, 8.3 und 9 τ. (Das Signal bei 8.59 τ stammt aus einer geringfügigen Verunreinigung an C_6H_{12}, aus dem das Addukt umkristallisiert worden war; C_6H_{12} : 8.56 τ).

Die integrierten Intensitäten der Einzelsignale verhalten sich wie 1:3:3. Unter Zugrundelegung von Struktur XX kann es sich beim ersten Signal (5.9 τ) nur um die beiden Protonen am Vierring und bei den anderen beiden Signalen nur um die paarweise äquivalenten Methylgruppen handeln.

Die Einfachheit des Spektrums schließt Struktur XXa aus. In dieser Struktur sind nämlich nicht mehr je zwei Methylgruppen äquivalent, sondern eine Methylgruppe sollte zu einem Dublett aufspalten. Außerdem müßte durch das tertiäre H-Atom ein Quartett geliefert werden. Im Bereich der Vinylprotonen (ca. 4 τ) fehlt ein Signal.+)

+) Für die Diskussion des NMR-Spektrums danke ich Herrn Dr. R. STEINMETZ.

2.6 Präparative Befunde für die Photodimerisation

Wie beschrieben (E C 2.31 u. E C 2.6), findet man nach 7 stdg. Belichtung von Acenaphthylen und Durochinon in einer Ausbeute von 46 % (molares Verhältnis Acen.: Dur. = 1:3) und 47 %+) (molares Verhältnis Acen. : Dur. 1:2) Addukt.

Eine Aufarbeitung der Belichtungsansätze nach kürzeren Zeiten ergab zwar Dimeres, die Menge war aber so gering, daß nicht entschieden werden konnte, ob eine wesentliche Erhöhung gegenüber einer Belichtung ohne Durochinon eingetreten war.

Wie man aus Tabelle 11 erkennt, wirkt sich der Durochinonzusatz bei Belichtung von Acenaphthylen unterschiedlich aus. In Gegenwart von angeregtem Durochinon (Acen. : Dur. 1:2) tritt bevorzugt Adduktbildung ein, die bei einem Molverhältnis Acen. : Dur. wie 1:3 aber schon wieder abnimmt. Vermindert man die Anregung des Durochinons durch Erhöhung der Acenaphthylenkonzentration, so geht die Adduktbildung zurück, und daneben findet Dimerisation des Acenaphthylens statt.

Während dabei die cis-Dimerenausbeute nahezu konstant bleibt und gegenüber einer Belichtung ohne Durochinonzusatz nicht wesentlich erhöht wird, wird die tr-Dimerenausbeute auf die 3 - 5fache Ausbeute gegenüber einer Belichtung ohne Durochinon gesteigert.

Auch Temperaturerhöhung beeinflußt die tr-Dimerenausbeute positiv und wirkt sich auf die cis-Dimerenausbeute weniger aus.

Nach diesen Versuchen konnte es sich nicht um eine durch Durochinon sensibilisierte Dimerisation handeln. Da Durochinon aber einen deutlichen Effekt auf die Dimerisation hatte obwohl es z. Teil verbraucht wurde und eine Additionsreaktion einging, waren folgende Fragen zu klären:

1) Handelt es sich bei der Ausbeutesteigerung des tr-Dimeren eventuell um eine durch Durochinon katalysierte Reaktion?
2) Welche Rolle spielt das Addukt bei der Dimerisation?
3) Kann Durochinon die Dimerenspaltung sensibilisieren, eventuell nur die cis-Dimerenspaltung?

+) Die im folgenden angegebenen Ausbeuten beziehen sich alle auf eingesetztes Acenaphthylen.

Tabelle 11

Molverhältnis Acen. : Dur.	--	8 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3
molare Konz. Acenaphthylen	10^{-1}	10^{-1}	1.5×10^{-1}	10^{-1}	5×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.5×10^{-2} 10^{-1}
Durochinon	--	1.2×10^{-2}	5×10^{-2}	5×10^{-2}	5×10^{-2}	5×10^{-2}	

Aufarbeitung nach 1 Stunde

tr-Dim. (g)						0.03	
cis-Dim. (g)						--	
Addukt (g)						0.64	

Aufarbeitung nach 3 Stunden

Temperatur				10^{o}	10^{o}		
tr-Dim. (g)				0.70	0.18	---	
cis-Dim. (g)				0.22	0.11	0.09	
Addukt (g)				0.49	1.04	0.71	

Aufarbeitung nach 7 Stunden

Temperatur	20^{o}	20^{o}	10^{o}	20^{o} 30^{o}			
tr-Dim. (g)	0.21	0.63	1.56	0.69 0.89			
(%)	7	21	34.6	23 29.6	--	--	--
cis-Dim. (g)	0.22	0.21	0.43	0.15 0.22			
(%)	7.3	7	9.5	5 7.3	--	--	--
Addukt (g)	--	--	1.05	0.77 0.56	0.87	0.74	0.72
(%)			34	25 18.2	28.2	46.8	45.6

Verhältnis der Extinctionen von Acenaphthylen und Durochinon bei verschiedenen molaren Konzentrationen

Molverhältnis Acen. : Dur.		8 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3
Extinctionsverhältnis Acen. : Dur.							
Hg-Linien							
22 900/cm		28 : 1	10 : 1	7 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1
24 400/cm		44 : 1	16 : 1	11 : 1	5 : 1	3 : 1	1 : 1
27 300/cm		16 : 1	6 : 1	4 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2

2.7 Prüfung einer Sensibilisatorwirkung von Durochinon durch selektive Einstrahlung

Um eindeutige Aussagen machen zu können, war es nötig, selektiv nur in das Acenaphthylen oder in das Durochinon einzustrahlen und die Anregung der Reaktionsprodukte auszuschalten.

Dazu belichtete ich zunächst eine 10^{-1} molare Acenaphthylenlösung (3 g) und eine 10^{-2} molare Durochinonlösung (328 mg) in der WGI-Filterapparatur (E C 2.71). Die Extinctionsverhältnisse von Acenaphthylen und Durochinon unter diesen Bedingungen sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 12

Hg-Linien	$E_{Acen.}$	$E_{Dur.}$	$E_{Acen.} : E_{Dur.}$
22 900/cm	8.9	0.27	33 : 1
244 u. 600/cm	16	0.3	53 : 1

Wie man erkennt, bekommt das Durochinon kaum mehr Licht, eine Anregung in nennenswertem Maße ist also ausgeschlossen.

Die Aufarbeitung des Belichtungsansatzes nach 7 Stdn. ergab aber Dimeres in der Gesamtausbeute von 14.6 %. Das Isomerenverhältnis betrug 1:3 (cis:trans). Im Blindversuch ohne Durochinon erhielt ich dagegen 9.5 % Dimeres im Isomerenverhältnis 1:1. Die cis-Dimerenausbeute war in beiden Versuchen gleich, Addukt konnte hier nicht isoliert werden.+)

Dieser Befund deckt sich also mit dem Ergebnis bei Belichtung von Acenaphthylen und Durochinon im molaren Verhältnis 8:1 durch Solidexglas und bestätigt, daß Durochinon, ohne angeregt zu werden, stereospezifisch die Dimerisation zum tr-Dimeren um das Dreifache beschleunigen kann.

Eine selektive Einstrahlung in das Durochinon sollte nach diesem Befund ergeben, daß weder eine Dimerisation zum tr- noch eine zum cis-Dimeren zu beobachten ist.

Dieser Versuch ist aber wegen der ungünstigen Absorptionsverhältnisse von Acenaphthylen und Durochinon nur bei Anwendung großer Konzentrationsunterschiede zwischen Acenaphthylen und Durochinon durchzuführen.

+) Belichtet man über längere Zeit, so kann auch Addukt nachgewiesen werden. (s. C 2.8)

Bei einer Einwaage von 2 g Durochinon (3×10^{-2} molar) und 30 mg Acenaphthylen (5×10^{-4} molar) ist das Extinctionsverhältnis von Durochinon : Acenaphthylen bei 24 400/cm noch immer 11 : 1. Um zu präparativ erfaßbaren Dimerenmengen kommen zu können, sind aber mindestens 100 mg Acenaphthylen erforderlich.

Einen Anhaltspunkt für den Reaktionsablauf bei der bevorzugten Anregung von Durochinon neben wenig angeregtem Acenaphthylen kann man erhalten, wenn man Belichtungen durchführt, bei denen die Durochinonkonzentration konstant gehalten und die Acenaphthylenkonzentration langsam erhöht wird. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13

Versuchs-Nr.	$C_{Dur.}$ (g)	(molar)	$C_{Acen.}$ (mg)	(molar)	$E_{Dur.}:E_{Acen.}$ 22 900/cm	$E_{Dur.}:E_{Acen.}$ 24 400/cm	Addukt (mg)	tr-Dim. (mg)	cis-Dim (mg)
1	1.97	3×10^{-2}	30	5×10^{-4}	20:1	11:1	8	--	--
2	1.97	3×10^{-2}	60	10^{-3}	9:1	6:1	69	48	--
3	3.28	10^{-1}	92	3×10^{-3}	9:1	6:1	106	--	--
4	3.28	10^{-1}	152	5×10^{-3}	6:1	4:1	132	16	--
5	1.97	3×10^{-2}	183	3×10^{-3}	3:1	2:1	174	--	--
6	3.28	5×10^{-2}	304	5×10^{-3}	3:1	2:1	177	2	--
7	1.97	3×10^{-2}	243	4×10^{-3}	2:1	1.4:1	290	4	56
8	1.97	3×10^{-2}	304	5×10^{-3}	1.6:1	1.1:1	283	2	27

Es wird ziemlich deutlich, daß bei Anregung des Durochinons, wie erwartet, bevorzugt Adduktbildung stattfindet und die Dimerisation von untergeordneter Bedeutung ist geschweige denn eine sensibilisierte Dimerisierung vorliegt.

Es kann allerdings nicht eindeutig entschieden werden, ob die Adduktbildung vom angeregten Durochinon oder angeregtem Acenaphthylen ausgeht. Wie ein Vergleich von Versuch 3 mit Versuch 5 und Versuch 6 mit Versuch 8 in Tabelle 13 erkennen läßt, sieht es so aus, als ob eine Erhöhung der Durochinonkonzentration - also auch eine Vergrößerung der[V] angeregten Durochinonmoleküle die Adduktbildung eher hemmt.

Ob es sich bei diesem Effekt um eine kritische Durochinonkonzentration handelt, von der ab Durochinon andersartige Reaktionen eingeht, die nicht aufgeklärt wurden, muß offen bleiben.

[V] Zahl der

Für die Adduktbildung ist - wenn überhaupt - aber nur eine sehr geringe Anregung des Durochinons erforderlich. Dies bestätigt noch einmal folgender Versuch:

Um die photochemische Rückspaltung der Dimeren auszuschalten, kann man anstelle eines Glasfilters auch eine Durochinonfilterlösung verwenden (E C 2.72). Eine 5×10^{-2} molare benzolische Lösung absorbiert - wie Tabelle 14 zeigt - ebenfalls total die Hg-Linien ab 27 300/cm zum kürzerwelligen Teil hin.

Tabelle 14

Hg-Linien	$E_{Dur.}(5 \times 10^{-2})$	$E_{Acen.}(10^{-1})$	$E_{Acen.} : E_{Dur.}$
22 900/cm	1.3	8.9	7 : 1
244 u. 600/cm	1.5	16	10 : 1
27 300/cm	6.8		

In einer Doppelschachtbelichtungsapparatur wurde es so eingerichtet, daß das Licht zuerst eine 5×10^{-2} molare Durochinonlösung durchstrahlte und dann in den äußeren Reaktionsschacht eintrat, in dem beim ersten Versuch nur Acenaphthylen (10^{-1} molar, 6.08 g) vorhanden war, im zweiten Versuch sich aber Acenaphthylen (10^{-1} molar) und Durochinon (5×10^{-2} molar, 3.28 g) befanden.

Die Substanzen im Reaktionsschacht erhielten auf diese Weise nur bei 22 900/cm und 24 400-600/cm etwas Licht im Verhältnis ihrer Extinctionen.

Beim ersten Versuch wurde weder cis- noch tr-Dimeres gefunden; beim zweiten Versuch 133 mg tr-Dimeres und 26 mg Addukt. Cis-Dimeres konnte nicht nachgewiesen werden.

2.8 Veränderung der Produktverteilung durch Zusatz von Addukt bei der Belichtung von Acenaphthylen

Belichtet man Acenaphthylen (10^{-1} molar) und Durochinon (10^{-2} molar) im molaren Verhältnis 10:1 in der WGI-Filterapparatur längere Zeit (14 Stdn.), so kann man im Gegensatz zu einem Versuch, der nur 7 Stdn. währte, neben tr- und cis-Diacenaphthylen im Verhältnis 3:1 auch noch Addukt isolieren. Außerdem ist gegenüber einer Belichtung ohne Durochinon (Blindversuch) die cis-Dimerenmenge stark erhöht worden (181 ⟶ 420 mg).

Der gleiche Effekt trat auch bei einem Belichtungsversuch von Acenaphthylen und Durochinon im molaren Verhältnis 3:1 in der Glasapparatur auf (s. Tab. 11), bei dem sehr viel Addukt vorlag. Die cis-Dimerenmenge war im Vergleich zu einer Belichtung ohne Durochinon auf das Doppelte gesteigert worden.

Da das Addukt als 1.4-Diketon in der Lage sein sollte als Energieüberträger zu wirken, mußte geprüft werden, ob eine Sensibilisierung durch Addukt der Grund für das Ansteigen der cis-Dimerenmenge war.

Ich belichtete deshalb eine 10^{-1} molare Acenaphthylenlösung (3 g) und eine 10^{-2} molare Adduktlösung (632 mg) 7 Stdn. durch Solidexglas und fand (Ξ C 2.8), daß die Dimerenausbeute gegenüber einer Belichtung ohne Addukt unter den gleichen Bedingungen um 12.4 % (von 14.3 auf 26.8 %) gesteigert werden konnte. Sowohl cis- wie tr-Dimerenausbeute waren gestiegen (ohne Addukt: 220 mg cis, 207 mg tr-Dim.; mit Addukt: 300 mg cis, 500 mg tr-Dim.). Das Isomerenverhältnis cis:trans betrug 1:1.6.

Nach der Belichtung konnte nicht das gesamte Addukt wiedergewonnen werden, 200 mg waren verbraucht worden und konnten nicht vollständig in der Bilanz des Versuches als Acenaphthylen und Durochinon wiedergefunden werden.

Wie Tabelle 15 zeigt, ist eine Anregung des Adduktes zu Beginn wie auch im Verlaufe der Reaktion nur im Einstrahlungsbereich der Hg-Lampe bei 27.300/cm denkbar. Eine sensibilisierende Wirkung möchte ich aber ausschließen, da ein Effekt durch das Addukt auch bei Belichtung in der Filterapparatur bemerkbar war, in dieser aber die Hg-Linie bei 27 300/cm ausgefiltert wird. Eher sollte auch das Addukt - genau wie Durochinon - in der Lage sein, katalytisch die Dimerisation des Acenaphthylens zu beschleunigen. Zum Unterschied zu Durochinon hat es aber keine stereospezifische Wirkung.

Tabelle 15

Hg-Linien	$E_{Add.}$ 10^{-2}	$E_{Acen.}$ 10^{-1}	$\frac{E_{Acen.Anf.}}{E_{Addukt\,Anf.}}$	$E_{Acen.Ende}$ (7.2 x 10^{-2})	$\frac{E_{Acen.Ende}}{E_{Addukt}}$
22 900/cm	0.12	8.9	74:1	6.4	53:1
24 4u.600/cm	0.78	16.0	21:1	11.52	15:1
27 300/cm	2.80	26.7	10:1	19.22	6.9:1
30 000/cm	12.50	470.0		338	
32 000/cm	35.5	830.0		597	
33 100/cm	49.1	570.0		410	

2.9 Einfluß von angeregtem Durochinon auf die Rückspaltung von cis- und tr-Cyclobutadiacenaphthylen

Um festzustellen, ob angeregtes Durochinon fähig ist, die Dimeren zu spalten, belichtete ich in der WGI-Filterapparatur eine 10^{-1} molare Lösung Durochinon (4.9 g) und jeweils 455 mg cis- bzw. tr-Diacenaphthylen (5×10^{-3} bzw. 3×10^{-3} molar) (E C 2.91).

Unter diesen Bedingungen war das Extinctionsverhältnis von Durochinon zu den Dimeren so groß, wie Tabelle 16 zeigt, daß eine Anregung der Dimeren ausgeschlossen war.

Tabelle 16

Hg-Linien	cis-Dim. 5×10^{-3}	tr-Dim. 3×10^{-3}	Dur. 10^{-1}
22 900/cm	---	---	2.65
24 4u.600/cm	---	---	3.0
27 300/cm	---	0.6	13.5

Nach 20-stdg. Belichtung konnte ich im ersten Versuch nur 48 % (d. Th.) cis-Dimeres und im zweiten Versuch nur 76 % (d. Th.) tr-Dimeres wieder isolieren. Anstelle von Acenaphthylen blieben bei der Chromatographie des Belichtungsansatzes nur braune Produkte an der Säule zurück, die nicht identifiziert werden konnten.

Eine Sensibilisierung der Spaltung durch Durochinon ist ausgeschlossen, weil das Chinon selbst verbraucht wurde und offenbar mit nicht angeregtem Dimeren - dabei bevorzugt mit cis-Diacenaphthylen - Reaktionen eingeht, die zu unbekannten Substanzen führen. Addukt konnte in beiden Versuchen ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Auch bei einem thermischen Spaltungsversuch (5 Stdn. am Rückfluß in Bz.) von cis-Diacenaphthylen (754 mg) in Gegenwart von Durochinon (400 mg) konnte ich das Dimere nicht quantitativ zurückerhalten (E C 2.92). (100 mg, 13 % Differenz). Anstelle von Acenaphthylen fand ich nur braune Produkte (320 mg), die nicht kristallisierten. Die zurückgewonnene Menge Durochinon war ebenfalls zu niedrig.

Die thermische cis-Dimerenspaltung in Gegenwart von Durochinon führte z.T. zu braunen Produkten, die nicht identifiziert wurden. Acenaphthylen oder Addukt wurden nicht isoliert. Dagegen konnte in Gegenwart von Durochinon keine thermische Reaktion des tr-Diacenaphthylens festgestellt werden.

Verfolgt man spektroskopisch die photochemische Spaltung der Dimeren in Gegenwart von nicht angeregtem Durochinon, (bei 33 00/cm beträgt das Extinctionsverhältnis der Dimeren zu Durochinon: cis/Dur. = 10:1; tr/Dur. = 20:1) an der Ausbildung des Acenaphthylenmaximums bei 29 400/cm, so ist beim Vergleich mit einer Spaltung ohne Durochinon eine Hemmung zu verzeichnen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17

Zeit (Min.)	cis-Dim. 10^{-4} mol. $E_{Acen.}$	cis-Dim. 10^{-4} Dur. 10^{-4} $E_{Acen.}$	tr-Dim. 10^{-4} $E_{Acen.}$	tr-Dim. 10^{-4} Dur. 10^{-4} $E_{Acen.}$
15	0.05	0.05	0.04	0.03
30	0.11	0.09	0.10	0.08
45	0.16	0.13	0.14	0.11
60	0.20	0.17	0.19	0.16
75	0.25	0.20	0.23	0.20
90	0.29	0.23	0.27	0.23
105	0.32	0.26	0.30	0.25
120	0.36	0.29	0.35	0.28

$C_{Acen.}$: 8.2×10^{-5} 6.6×10^{-5} 7.95×10^{-5} 6.4×10^{-5}

Möglicherweise beruht die Hemmung darauf, daß angeregtes Acenaphthylen mit Durochinon zum Addukt zusammentritt, das kürzerwellig absorbiert.

Die Befunde bei der präparativen photochemischen Spaltung des angeregten cis-Dimeren (2.5×10^{-2} molar) und trans-Dimeren (3×10^{-3} molar) in Gegenwart von angeregtem Durochinon (2.5×10^{-2} molar) nach Belichtung durch Solidexglas (E C 2.93) zeigt Tabelle 18.

Wie man sieht, wirkt sich der Durochinonzusatz bei der tr-Dimerenspaltung kaum aus, während das cis-Dimere in Gegenwart von Durochinon 3 x schneller gespalten wird.

Tabelle 18

	1.5 g cis-Dim.	1.5 g cis-Dim. 0.8 g Dur.	1.5 g tr-Dim.	1.5 g tr-Dim. 0.8 g Dur.
cis-Dim. (g) (rückgew.)	1.18	0.33	—	—
tr-Dim. (g) (rückgew.)	—	—	1.15	1.09
tr-Dim. (g) gebild.	—	0.05	—	—
Addukt (g)	—	0.33	—	0.36
Acen. (g)				
gefund.	0.20	0.70	0.20	0.09
theor.	0.32	0.95	0.35	0.23

Beim Vergleich dieser Versuche hat man in Rechnung zu setzen, daß eine Rückdimerisation erfolgen kann wie aus dem Versuch der cis-Dimerenspaltung in Gegenwart von Durochinon ersichtlich.

Eine Rückdimerisation des Acenaphthylens zum cis-Dimeren bei der tr-Dimerenspaltung in Gegenwart von Durochinon wurde nicht beobachtet. Möglicherweise ist diese so gering, daß das cis-Dimere bei der Aufarbeitung übersehen wurde (Genauigkeit der Bestimmung plus minus 50 mg).

Da man das durch Spaltung entstandene Acenaphthylen nicht während der Belichtung abfangen oder seine Anregung durch ein entsprechendes Filter verhindern kann, ist es schwer, eine exakte Entscheidung darüber zu treffen, wieviel schneller das cis-Dimere in Gegenwart von Durochinon gespalten wird.

2.10 Einfluß von Sauerstoff auf Dimerisation und Rückspaltung in Gegenwart von Durochinon

Belichtet man eine 10^{-1} molare Lösung von Acenaphthylen (3 g) und eine 5×10^{-2} molare Durochinonlösung (1.6 g) einmal unter Argon und einmal unter Luft, so wird die Dimeren- wie Adduktausbeute nicht sehr beeinflußt (E C 2.101).

Belichtet man dagegen die Komponenten unter einem konstanten Sauerstoffstrom, so lassen sich bei einer Aufarbeitung des Ansatzes nach 3 Stdn. nur 31 mg tr-Dimeres, bei einer Aufarbeitung nach 7 Stdn. nur 60 mg Addukt nachweisen. (Die Ausbeuten sind so gering, daß möglicherweise Dimeres oder Addukt übersehen worden sind.)

Um sicherzugehen, daß es sich bei diesem Befund nicht um einen Einfluß von Sauerstoff auf die Rückspaltung der Dimeren oder des Adduktes handelte, belichtete ich 14 Stdn. eine 10^{-1} molare Acenaphthylenlösung (4.56 g) und eine 10^{-2} molare Durochinonlösung (492 mg) unter Sauerstoff in der Filterapparatur (E C 2.102).

Während ich unter Argon 1.22 g tr- u. 0.42 g cis-Dimeres und 0.186 g Addukt isolieren konnte, fand ich unter gleichen Bedingungen - aber unter Sauerstoff - nur 41 mg cis-Dimeres.

Zur Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf die photochemische Spaltung der Dimeren in Gegenwart von Durochinon wurden jeweils 1.5 g (cis = 2.5×10^{-2} molar, tr = 3×10^{-3} molar) des Dimeren mit 0.8 g Durochinon (2.5×10^{-2} molar) in Benzol gelöst bzw. suspendiert und 2 Stdn. durch Glas belichtet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 19 mit denen, die unter Argon erhalten wurden, verglichen worden.

Tabelle 19

	1.5 g cis-Dim. 0.8 g Dur. Argon	1.5 g cis-Dim. 0.8 g Dur. O_2	1.5 g tr-Dim. 0.8 g Dur. Argon	1.5 g tr-Dim. 0.8 g Dur. O_2
tr-Dim. (g)	0.05	---	1.09	1.24
cis-Dim. (g)	0.33	0.78	---	---
Addukt (g)	0.33	---	0.36	---
Acenaph. (g)				
berechn.	0.95	0.72	0.23	0.26
gefund.	0.70	0.63	0.09	0.22

Wie man sieht, tritt unter Sauerstoff keine Dimerisation des durch Spaltung entstandenen Acenaphthylens ein. Die Spaltung des cis- wie trans-Dimeren wurde also in Gegenwart von Durochinon durch Sauerstoff gehemmt.

2.11 Zum Lösungsmitteleinfluß auf die unsensibilisierte, durch Rose Bengale sensibilisierte und durch Durochinon katalysierte photochemische Dimerisation des Acenaphthylens

Nach Angaben von DZIEWONSKI hat das Lösungsmittel auf die Acenaphthylendimerisation einen Einfluß. So konnte bei Belichtung von Acenaphthylen in Benzol bevorzugt tr-Cyclobutadiacenaphthylen, bei Belichtung in Ligroin bevorzugt cis-Cyclobutadiacenaphthylen isoliert werden.

Wie in C 1.3 berichtet, kann bei Belichtung von Acenaphthylen in Benzol eine Anreicherung des tr-Dimeren aber auch dadurch erreicht werden, daß das entstehende tr-Dimere (Löslichkeit in Benzol: 3×10^{-3} molar) aus der Lösung ausfällt, während das cis-Dimere (Löslichkeit in Benzol: 2.5×10^{-1} molar) in Lösung bleibt und photochemisch gespalten werden kann.

Demgemäß wäre also eine Anreicherung von cis-Diacenaphthylen gegeben, wenn dessen Löslichkeit in diesem Lösungsmittel sehr viel geringer wäre als die des tr-Dimeren. Das ist jedoch nicht der Fall. Auch in Hexan ist die Löslichkeit des tr-Dimeren geringer als die des cis-Dimeren (tr-Dimeres: 1.45×10^{-4}; cis-Dimeres: 8.6×10^{-3} molar).

Um die von DZIEWONSKI gefundene Lösungsmittelselektion eindeutig sicherzustellen, belichtete ich Acenaphthylen in Hexan in einer Filterapparatur, in der eine Rückspaltung der Dimeren ausgeschlossen war. Es entstand nur cis-Diacenaphthylen (E C 2.113).

Für die sensibilisierte photochemische Dimerisation wurde ein Lösungsmitteleinfluß bisher nicht festgestellt. Orientierende Versuche machen aber auch hier einen Einfluß wahrscheinlich. So wurde die durch Rose Bengale in Methanol zu sensibilisierende Acenaphthylendimerisation (144) in Dioxan durchgeführt. Die Quantenausbeute für diese Reaktion scheint niedriger zu liegen als diejenige für die Reaktion in Methanol und das Isomerenverhältnis trans:cis wird zugunsten des tr-Dimeren verschoben (s. Tab. 20).

Tabelle 20

Ansatz	Versuchsbedingungen	tr-Dim.	cis-Dim.	tr. : cis
10 g Acen. 4.4×10^{-1}	3 Stdn.			
135 mg Rose Bengale	Na-Dampfl.	2 g (20 %)	1 g (11 %)	2 : 1
150 ml Methanol	Argon			
6 g Acen. 2×10^{-1}	12.5 Stdn.			
100 mg Rose Bengale	Na-Dampfl.	1.92 g	0.58 g	3.3 : 1
200 ml Dioxan	Argon	(32 %)	(9.7 %)	

Führt man die in Benzol durch Durochinon zu katalysierende Acenaphthylen-dimerisation in Methanol durch, so kommt man zu einer vollständig anderen Produktverteilung. Eine katalysierende Wirkung des Durochinons erscheint nach bisherigen Befunden in Methanol unwahrscheinlich (E C 2.112).

2.12 Zusammenfassung der Befunde

Durochinon kann - ohne photochemisch angeregt zu werden - die Dimerisation des Acenaphthylens zum tr-Dimeren stereospezifisch beschleunigen. Bei Belichtung von Acenaphthylen und Durochinon im molaren Verhältnis 10:1 beträgt das Isomerenverhältnis 3:1 (trans:cis).

Im molaren Überschuß angewendet, bildet Durochinon mit Acenaphthylen ein 1:1-Addukt, das auf Grund spektroskopischer Befunde ein Cyclobutanderivat ist.

Dieses Addukt ist ebenfalls befähigt, die Dimerisation des Acenaphthylens zu katalysieren, eine stereospezifische Katalyse wurde nicht gefunden.

Sowohl Dimerisation wie Adduktbildung werden durch Sauerstoff gehemmt.

Angeregtes Durochinon kann die Rückspaltung der Dimeren nicht sensibilisieren. Bei gleichzeitiger Anregung von Durochinon und cis-Diacenaphthylen wird mehr Acenaphthylen gebildet als in Abwesenheit von Durochinon. Außerdem erfolgt eine Rückdimerisation des Acenaphthylens. Bei gleichzeitiger Anregung von tr-Diacenaphthylen und Durochinon wird nur unwesentlich mehr Acenaphthylen gefunden als bei der Spaltung ohne Durochinon.

Cis-Dimeres reagiert thermisch zu braunen, amorphen Produkten, während tr-Dimeres nach thermischer Behandlung in Gegenwart von Durochinon unverändert zurückgewonnen werden kann.

Die photochemische Rückspaltung der Dimeren in Gegenwart von Durochinon wird durch Sauerstoff gehemmt.

Die durch Rose Bengale sensibilisierte, photochemische Dimerisation des Acenaphthylens ist durch Lösungsmittel zu beeinflussen. Die Dimerenausbeute ist in Dioxan geringer als in Methanol, das Isomerenverhältnis verschiebt sich zugunsten des tr-Dimeren.

Die in Gegenwart von Durochinon durchgeführte Dimerisation des Acenaphthylens führt in methanolischer Lösung zu einer anderen Produktverteilung. Eine Sensibilisierung oder Katalyse wird nicht beobachtet.

3. Photodimerisation und Retrodimerisation in Gegenwart von Benzophenon

3.1 Ausgangspunkt

Eine durch Durochinon sensibilisierte photochemische Dimerisation des Acenaphthylens konnte im Kapitel C 2 nicht nachgewiesen werden.

Da sich Benzophenon als Sensibilisator für photochemische 4-Ringsynthesen bereits bestens bewährt hatte (106, 107, 109, 110, 114, 115, 116, 119) erschien es mir interessant, die Wirkung dieses Ketons bei der photochemischen Dimerisatio des Acenaphthylens zu untersuchen. Im Falle einer Sensibilisierung sollten Vergleiche mit der Dimerisation in Gegenwart von Durochinon dessen Rolle bei der Reaktion eventuell etwas erhellen können.

3.2 Diskussion der Einstrahlungsbedingungen

Bei der Betrachtung der Absorptionsverhältnisse im System Acenaphthylen/Benzophenon/Benzol fällt auf, daß auch Benzophenon - genau wie Durochinon - im Einstrahlungsbereich der Hg-Linien im Vergleich zu Acenaphthylen sehr niedrige ε —Werte hat. Tabelle 21 und Abbildung 13 zeigen dies deutlich.

Tabelle 21

ε -Werte in Benzol

Hg-Linien	Acenaphthylen	Benzophenon
22 900/cm	89	—
24 4 u. 600/cm	160	0.06
27 300/cm	267	59
30 000/cm	4700	130
32 000/cm	8300	74
33 100/cm	5700	132

Das bedeutet, daß es einerseits leicht ist, nur in das Acenaphthylen einzustrahlen, - die Absorption des Sensibilisators also auszuschalten -, andererseits aber unmöglich, zu vermeiden, daß Acenaphthylen Licht erhält, wenn nur in den Sensibilisator eingestrahlt werden soll.

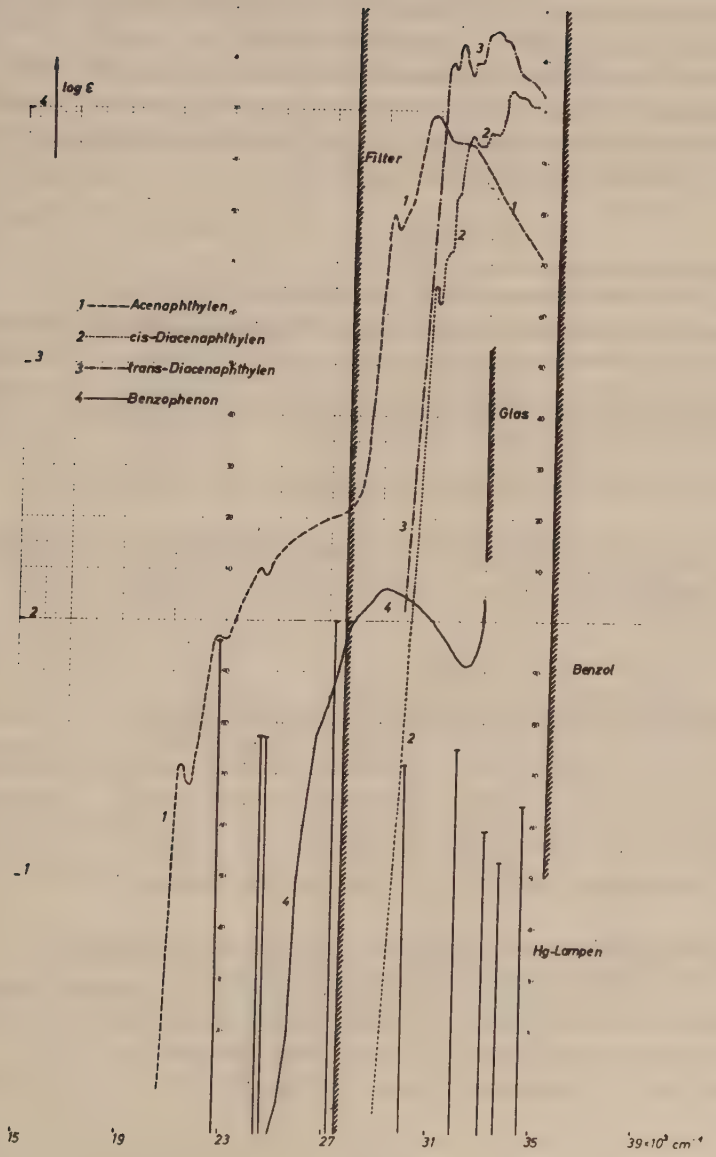

log ε
4
3
2
1
1 ----- Acenaphthylen
2 ····· cis-Diacenaphthylen
3 - - - trans-Diacenaphthylen
4 ——— Benzophenon
Filter
Glas
Benzol
Hg-Lampen
15
19
23
27
31
35
39·10³ cm⁻¹

Abb. 13

3.3 Präparative Befunde

Belichtet man eine 10^{-1} molare Acenaphthylenlösung 3 Stdn. in Benzol durch Glas, so kann man nach dieser Zeit infolge der niedrigen Quantenausbeute für die Dimerisation nur 4.9 % cis- und 4 % tr-Dimeres isolieren (E C 3.31).

Wie Tabelle 22 zeigt, genügt jedoch schon der Zusatz von einer 2.5×10^{-2} molaren Benzophenonlösung, um in der gleichen Belichtungszeit eine Steigerung der tr- wie cis-Dimerenausbeute zu erzielen. Wird mehr Benzophenon zugefügt, kann nur noch die tr-Dimerenausbeute gesteigert werden.

Tabelle 22

	3 g Acenaph.	3 g Acenaph. 0.9 g Benzoph.	3 g Acenaph. 1.8 g Benzoph.	3 g Acenaph. 3.2 g Benzoph.
tr-Dim.	0.12 g 4 %	0.44 g 14.6 %	0.63 g 21 %	1.24 g 41.1 %
cis-Dim.	0.15 g 4.9 %	0.32 g 10.6 %	0.35 g 11.7 %	0.27 g 9 %

Die Verfolgung der Zusammensetzung des Isomerenverhältnisses über mehrere Stunden bei der Belichtung von 3 g Acenaphthylen und 1.8 g Benzophenon ermöglicht Tabelle 23.

Tabelle 23

Stunden	1/2	1	3	5	7	10
cis-Dim. (g)	—	0.09	0.35	0.36	0.30	—
tr-Dim. (g)	0.37	0.46	0.63	1.99	2.05	2.26

Wie man sieht, geht die cis-Dimerenmenge bei langen Belichtungszeiten bis auf Null zurück, während die tr-Dimerenmenge weiter ansteigt.

Im gleichen Sinne wirkt sich eine Erhöhung der Belichtungstemperatur aus. Tabelle 24 zeigt Versuchsergebnisse, die nach 3-stdg. Belichtung von 3 g Acenaphthylen und 1.8 g Benzophenon in Benzol bei 20, 30 u. 40° C erhalten wurden.

Tabelle 24

Temperatur	20°	30°	40°
cis-Dim. (g)	0.35	0.34	0.297
(%)	11.7	11.2	9.9
tr-Dim. (g)	0.63	1.9	1.86
(%)	20.8	63.3	62.0
Acenaph. (g) gefund.	2.03	0.62	0.59

Obwohl schon in Gegenwart einer 2.5 x 10^{-2} molaren Benzophenonlösung die Dimerisation des Acenaphthylens eindeutig schneller verläuft als ohne Benzophenonzusatz, erkennt man bei Betrachtung der Extinctionsverhältnisse, die in Tabelle 25 zusammengestellt sind, daß das Extinctionsverhältnis von Acenaphthylen zu Benzophenon bei 27 300/cm günstigstenfalls nur 1:18 beträgt.

Tabelle 25

Hg-Linien	Acen. 10^{-1}	Benzoph. $2.5x10^{-2}$	E Acen. / E Benzoph.	Benzoph. $5x10^{-2}$	E Acen. / E Benzoph.	Benzoph. $8.8x10^{-2}$	E Acen. / E Benzoph.
24 4 u.600/cm	16	0.002	—	0.003	—	0.005	—
27 300/cm	26.7	1.48	18 : 1	2.95	9 : 1	5.3	5 : 1
30 000/cm	470	3.25	144 : 1	6.5	72 : 1	11.7	402 : 1
32 000/cm	830	1.85	449 : 1	3.7	225 : 1	6.66	125 : 1
33 100/cm	570	3.3	173 : 1	6.6	86 : 1	11.8	48.4 : 1

Es war also erforderlich, genau zu untersuchen, ob die Erhöhung der Dimerenausbeute überhaupt auf einer sensibilisierenden Wirkung beruhte.

3.4 Versuchsergebnisse bei selektiver Einstrahlung in das Acenaphthylen

Wie aus Abbildung 13 und Tabelle 21 ersichtlich, ist eine selektive Einstrahlung in das Acenaphthylen bei Belichtung in Gegenwart von Benzophenon in der WGI-Filterapparatur gut zu verwirklichen.

Ich belichtete deshalb eine 10^{-1} molare Acenaphthylenlösung einmal in Gegenwart einer 5×10^{-3} und einmal in Gegenwart einer 10^{-1} molaren Benzophenonlösung (E C 3.41). Innerhalb der Fehlergrenzen der Aufarbeitung konnte ich in beiden Versuchen die gleichen Mengen cis- und tr-Diacenaphthylen isolieren wie bei Belichtung einer 10^{-1} molaren Acenaphthylenlösung ohne Benzophenon.

Zur Bestätigung dieses Befundes benutzte ich als Filter bei Belichtungsversuchen auch eine 5×10^{-2} molare Benzophenonlösung, die ab 27 300/cm schon total absorbiert und dadurch die kurzwelligen Hg-Linien ausfiltert. Bei Belichtung von Acenaphthylen mit und ohne Benzophenon durch diese Filterlösung erhielt ich innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Mengen cis- u. tr-Dimeres.

Bekommt also das Benzophenon absolut kein Licht, so ist auch keine Ausbeuteerhöhung der Dimeren zu bemerken. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß es sich bei den Versuchen in der Glasapparatur trotz der geringen Absorption des Ketons um eine sensibilisierte Dimerisation des Acenaphthylens handelt.

3.5 Einfluß von Benzophenon auf die photochemische Spaltung von cis- und tr-Cyclobutadiacenaphthylen und die Rückdimerisation des entstandenen Acenaphthylens

Bei der Dimerisation des Acenaphthylens in Gegenwart von Benzophenon war beobachtet worden, daß zunächst die Dimerisation zum cis- u. tr-Dimeren (bevorzugte tr-Dimerenbildung) sensibilisiert wurde, bei Anwendung längerer Belichtungszeiten, größerer Benzophenonkonzentrationen oder höherer Temperaturen das Isomerenverhältnis aber beträchtlich zugunsten des tr-Dimeren verschoben wurde.

Dafür konnte es mehrere Gründe geben:

1) Die photochemische Rückspaltung
2) Eine durch Benzophenon sensibilisierte Rückspaltung des cis-Dimeren
3) Eine durch Benzophenon sensibilisierte Isomerisierung des cis-Dimeren

Auch bei längerer Belichtung von Acenaphthylen war schon beobachtet worden, daß eine Anreicherung des tr-Dimeren gegenüber dem cis-Dimeren stattfand. Da in Gegenwart von Benzophenon zu einem früheren Zeitpunkt eine höhere cis-Dimerenkonzentration erreicht wird, sind die experimentellen Befunde ohne die Annahme deutbar, daß Benzophenon die cis-Dimerenspaltung sensibilisiert oder eine Isomerisierung bewirken kann.

Die Funktion des Benzophenons als Sensibilisator für eine Spaltung oder eine Isomerisierung ist experimentell nicht zu beweisen oder zu widerlegen, weil in der mir zur Verfügung stehenden WGI-Filterapparatur nicht selektiv nur in das Benzophenon eingestrahlt werden kann.+) Es wird zwar ausgeschlossen, daß die Dimeren Licht erhalten, gleichzeitig wird aber auch das Benzophenon - wenn es in vergleichbarer Konzentration vorliegt - nicht mehr angeregt. (10 molare Lösung Benzophenon: E = 0.6)

Vergleicht man Befunde aus Spaltungsversuchen (2 Stdn. durch Glas belichtet) von jeweils 1.5 g cis- u. 1.5 g tr-Diacenaphthylen in Gegenwart von 1.8 g Benzophenon und in Abwesenheit von Benzophenon miteinander - wie dies in Tabelle 26 geschehen ist - so sieht es so aus, als ob die cis-Dimerenspaltung in Gegenwart von Benzophenon schneller abliefe als ohne Benzophenonzusatz.

Hierbei braucht es sich aber nicht um eine sensibilisierte Spaltung zu handeln, weil das Acenaphthylen zum Teil zum tr-Dimeren zurückdimerisiert ist und deshalb nicht mehr als innerer Lichtfilter für das cis-Dimere dienen kann. Das photochemische Gleichgewicht muß also etwas zugunsten der Rückspaltung verschoben sein.

Im Spaltungsversuch von tr-Diacenaphthylen in Gegenwart von Benzophenon wird mehr tr-Dimeres wiedergefunden als bei Belichtung ohne Benzophenonzusatz. Auch hier ist also Acenaphthylen zurückdimerisiert.

+) Beim Versuch, die Dimeren in Gegenwart von Benzophenon thermisch zu spalten, wurde kein Acenaphthylen gefunden.

Tabelle 26

	1.5 g cis-Dim.	1.5 cis-Dim. 1.8 g Benzoph.	1.5 g tr-Dim. 1.8 g Benzoph.	1.5 g tr-Dim.
cis-Dim. rückgew.	1.18 g	1.06 g	---	---
tr-Dim. rückgew.	---	0.29 g	1.27 g	1.15 g
Acenaph. gefund. berechn.	 0.20 g 0.32 g	 0.047 g ? 0.15 g	 0.12 g 0.23 g	 0.20 g 0.35 g

Im Spaltungsversuch von cis-Diacenaphthylen in Gegenwart von Benzophenon wurde tr-Dimeres gefunden, im Spaltungsversuch von tr-Diacenaphthylen in Gegenwart von Benzophenon aber kein cis-Dimeres nachgewiesen.

Dieser Befund deckt sich mit dem Ergebnis, daß nach 1-stdg. Belichtung einer Acenaphthylenlösung (3 g) und einer Benzophenonlösung (1.8 g) cis- und tr-Dimeres im Verhältnis 1:5 isoliert wurden, d. h. eine bevorzugte tr-Dimerenbildung zu Beginn der Dimerisation stattfindet.

Da das durch photochemische Rückspaltung entstandene Acenaphthylen nicht abgefangen oder seine Absorption durch ein entsprechendes Filter verhindert werden kann, ist experimentell eine Isomerisierung des cis- zum tr-Dimeren nicht auszuschließen. Die Wahrscheinlichkeit ist aber größer, daß durch Benzophenon eine bevorzugte Dimerisation zum tr-Dimeren abläuft.

3.6 Hemmung der Dimerisation und Retrodimerisation in Gegenwart von Benzophenon und Sauerstoff

Belichtet man 3 Stdn. eine 10^{-1} molare Acenaphthylenlösung und eine 5×10^{-2} molare Benzophenonlösung unter Sauerstoff durch Glas (E C 3.61), so können nach dieser Zeit sowohl Acenaphthylen als auch Benzophenon quantitativ zurückgewonnen werden.

Führt man die Dimerenspaltung in Gegenwart von Benzophenon unter Sauerstoff durch (E C 3.62), so wird nahezu (geringe Lichtfilterwirkung des Benzophenons) genau so viel cis- bzw. tr-Dimeres zurückgewonnen wie in Spaltungsversuchen von cis- u. tr-Diacenaphthylen in Abwesenheit von Benzophenon unter Sauerstoff. Benzophenon beeinflußt die Spaltung der Dimeren unter O_2 also nicht.

Tabelle 27

	1.5 g cis-Dim. 1.8 g Benzoph. O_2	1.5 g cis-Dim. O_2	1.5 g tr-Dim. O_2	1.5 g tr-Dim. 1.8 g Benzoph. O_2
cis-Dim. rückgew.	0.86 g	0.81 g	—	—
tr-Dim. rückgew.	—	—	1.07 g	1.04 g
Acenaph. gefunden	0.55 g	0.65 g	0.34 g	0.31 g

3.7 Zusammenfassung der Befunde

Benzophenon kann die photochemische Dimerisation des Acenaphthylens zum cis- u. tr-Dimeren sensibilisieren. Dabei wird bevorzugt tr-Dimeres gebildet.

Für eine durch Benzophenon sensibilisierte Isomerisierung des cis- zum tr-Dimeren liegen keine experimentellen Beweise vor.

Die photochemische Rückspaltung des cis-Dimeren führt in Abwesenheit von Benzophenon zu Acenaphthylen; in Anwesenheit zu Acenaphthylen und tr-Diacenaphthylen. Die gespaltene Menge cis-Dimeres ist bei der Spaltung in Gegenwart von Benzophenon größer als ohne Benzophenonzusatz. Eine sensibilisierte, photochemische Vierringspaltung ist experimentell nicht zu widerlegen, ist aber unwahrscheinlich.

Sauerstoff inhibiert die Dimerisation von Acenaphthylen in Gegenwart von Benzophenon vollständig.

Benzophenon beeinflußt die Spaltung der Dimeren unter Sauerstoff nicht.

4. Dimerisation, Adduktbildung und Rückspaltung mit γ-Strahlen

4.1 Ausgangspunkt

Die experimentellen Befunde bei der photochemischen Dimerisation des Acenaphthylens in Gegenwart von Durochinon und Benzophenon reichten für die Klärung des Mechanismus für die Reaktion nicht aus.

Um weiteres Erfahrungsmaterial zu sammeln, konnten Versuche in der Cobalt-60-Quelle nützlich sein.

Die Bestrahlung von Acenaphthylen in festem Zustand führt - wie C.S. HSIA CHEN (63) zeigen konnte - unter Luft, Stickstoff und im Vakuum bei Dosisleistungen zwischen 0.82 u. 4.1 x 10^3 rad/h und Temperaturen zwischen 0 und 125° C zu einem tetramolekularen Acenaphthylen[+] (Mg: 606). Die Polymerenmenge ist direkt proportional (geringe Induktionsperiode unter Luft) der totalen Dosisleistung und steigt stark an durch Temperaturerhöhung.

Verwendet man Benzol als Lösungsmittel, so erhält dieses den Hauptteil der eingestrahlten Energie und es müßte interessant sein festzustellen, ob bei diesen Bedingungen ebenfalls Polymerenbildung des Acenaphthylens eintritt oder ob daneben auch andere Reaktionsprodukte gebildet werden. Außerdem konnte geprüft werden, welchen Einfluß Durochinon und Benzophenon auf die strahlenchemischen Reaktionen des Acenaphthylens ausüben.

4.2 Bestrahlung von Benzol

Will man eine Aussage über das Verhalten von Acenaphthylen in benzolischer Lösung bei γ-Bestrahlung machen, so ist es zunächst nötig, die Reaktionsprodukte kennenzulernen, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen aus dem Lösungsmittel selbst gebildet werden.

Versuche von W.N. PATRICK u. M. BURTON (19) zeigten, daß u.a. mit der Bildung von polymerem Benzol und von Diphenyl zu rechnen ist.

Durch Bestrahlung von 100 ml Benzol (p.a. Merck) in einem Jenaer Glasgefäß unter Argon erhielt ich nach 50 Stdn. Innenfeldbestrahlung in einer Cobalt-60-Kranzquelle neben unverändert vorliegendem Benzol. 460 mg eines gelben Öls (E C 4.2

+) Ein Vergleich mit polymerem Acenaphthylen, das bei thermischen und sauer katalysierten Reaktionen entsteht (17, 21, 20, 34, 40-42), wurde nicht gemacht.

Nimmt man dieses in Äther auf und fällt fraktioniert mit Methanol, so bekommt man ein amorphes, bräunliches Pulver, das unscharf zwischen 80 u. 98° C schmilzt. In Campher hat es ein Molekulargewicht von 671. Hierbei muß es sich um das von BURTON beschriebene polymere Benzol handeln. BURTON fand Molgewichte um 530.

Dampft man die Äther/Methanollösung in einem kleinen Kolben ein, so bleibt noch eine geringe Menge eines farblosen Öls zurück. Aus diesem sublimiert - wenn der Kolben verschlossen liegenbleibt - nach einigen Stunden Diphenyl heraus, das durch seinen Schmelzpunkt von 92° C und sein IR-Spektrum identifiziert wurde.

4.3 Bestrahlung von Acenaphthylen in Benzol

Löst man in 100 ml Benzol 3 g Acenaphthylen und bestrahlt dieses System unter den gleichen Bedingungen wie ohne Zusatz von Acenaphthylen, so läßt sich in überraschend großer Reinheit zu 15.3 % tr-Dimeres (G-Wert 0.21, s. C 4.8) aus der Reaktionslösung isolieren. Cis-Dimeres wird nur in geringer Menge (wenige mg) rein erhalten. Der weitaus größte Teil der Reaktionsprodukte besteht aus nicht umgesetztem Acenaphthylen (60 % des eingesetzten Acenaphthylens), das selbst nach fraktionierter Fällung seiner ätherischen Lösung mit Methanol, unterschiedlich mit polymerem Benzol, cis-Dimerem und polymerem Acenaphthylen (s. nächster Abschnitt) verunreinigt ist. Auch durch Chromatographie der Polymerenfraktionen konnten die Produkte nicht getrennt werden. Im IR-Spektrum sind immer Beimischungen zu erkennen.

Polymeres Acenaphthylen wurde bereits bei einem thermischen Versuch (E C 2.32) erhalten. Sein IR-Spektrum zeigt zwei charakteristische Banden bei ca. 820 und 801/cm. In Campher wurde ein Molekulargewicht von 1390 gefunden. Eine Polymerenfraktion des γ-Bestrahlungsansatzes zeigt im IR-Spektrum große Ähnlichkeit mit diesem Polymeren. Die gefundenen Molgewichte liegen um 1000 (1013, 1038, 1064).

Ob es sich bei dem polymeren Acenaphthylen, das bei Bestrahlung von Acenaphthylen in Benzol entsteht, um das gleiche Polymere handelt, das von C. HSIA CHEN beschrieben wurde, ist unwahrscheinlich, da die von der Autorin angegebenen Molgewichte um 600 lagen.

Die von mir gefundenen Polymerenfraktionen mit Molgewichten um 600 waren stets so stark mit Acenaphthylen verunreinigt, daß eine Entscheidung, ob es sich um polymeres Benzol oder polymeres Acenaphthylen handelte, nicht zu treffen ist

4.4 Einfluß von Durochinon auf die strahlenchemischen Reaktionen des Acenaphthylens

Bei den photochemischen Reaktionen von Acenaphthylen und Durochinon wurde vermutet, daß Durochinon die Rolle eines homogenen Katalysators spielt, weil es in photochemisch unbedeutender Menge die Dimerisation zum tr-Dimeren zu fördern vermag.

Die Bestrahlung von Acenaphthylen und Durochinon in Benzol (3 g Acen., 1.6 g Duroch., 100 ml Benzol) ergab keine Erhöhung der tr-Dimerenmenge. In ganz geringer Ausbeute (22 mg) wurde nur Addukt neben ebenfalls geringfügigen Mengen von cis-Diacenaphthylen (67 mg) festgestellt. Auch auf die Polymerenbildung scheint Durochinon einen hemmenden Einfluß auszuüben.

4.5 Einfluß von Benzophenon auf die strahlenchemische Dimerisierung des Acenaphthylens

Im Gegensatz zu Versuchen von W. METZNER (75), der bei Bestrahlung benzolischer Lösungen von Inden in Gegenwart von Benzophenon eine Steigerung des G-Wertes um 1.3 (von 0.44 auf 1.72) fand, konnte ich bei Bestrahlung einer benzolischen Acenaphthylenlösung in Gegenwart von Benzophenon keine spürbare Erhöhung des G-Wertes für die tr-Dimerenbildung feststellen. Er sinkt im Gegenteil von 0.21 für die Reaktion in Abwesenheit auf 0.18 für die Dimerisation in Anwesenheit von Benzophenon.

Auch reines cis-Diacenaphthylen konnte nicht nachgewiesen werden.

Ob ein Einfluß von Benzophenon auf die Polymerenmenge erfolgt ist, ist nicht zu entscheiden, da keine Trennung des polymeren Acenaphthylens von Acenaphthylen und Benzophenon erreicht werden konnte.

4.6 Zur strahlenchemischen Rückspaltung der Dimeren

Bestrahlt man eine Suspension von 1.5 g tr-Diacenaphthylen in 100 ml Benzol (3×10^{-3} molar) 50 Stdn. im Innenfeld, so kann nach dieser Zeit 60 % des eingesetzten tr-Dimeren wiedergewonnen werden. 40 % sind gespalten worden, sie lassen sich als Acenaphthylen nachweisen. Daneben wird noch in geringer Menge polymeres Acenaphthylen und polymeres Benzol gefunden. Cis-Dimeres ist nicht nachweisbar.

Ob sich aus dem entstandenen Acenaphthylen rückwirkend wieder neues tr-Diacenaphthylen gebildet hatte, konnte nicht entschieden werden. Bis zum Bestrahlungsendpunkt befand sich immer ungelöstes tr-Diacenaphthylen am Boden des Gefäßes.

Während der Bestrahlungsversuch der tr-Dimerenspaltung gut aufzuarbeiten war, bereitete die Isolierung der Reaktionsprodukte aus dem cis-Dimerenspaltungsversuch (1.5 g cis-Dimeres/5 x 10^{-2} molar, 100 ml Benzol) große Schwierigkeiten.

Es konnten nur 128 mg (8.5 %) cis-Dimeres wiedergewonnen werden, daneben isolierte ich 22 mg tr-Dimeres, 700 mg Polymeres und nur 12 % kristallines Acenaphthylen.

Es ist nicht zu entscheiden, ob das fehlende cis-Dimere andersartige Reaktionen eingegangen ist, die zu Polymeren führen, oder ob das durch Spaltung entstandene Acenaphthylen weiterpolymerisiert ist.

4.7 Zur strahlenchemischen Rückspaltung der Dimeren in Gegenwart von Benzophenon

Bestrahlt man eine Suspension von 1.5 g tr-Diacenaphthylen in Gegenwart von 1.8 g Benzophenon in 100 ml Benzol unter gleichen Bedingungen wie in Abwesenheit von Benzophenon, so stellt man beim Vergleich der Versuche nahezu keinen Einfluß auf die Spaltungsgeschwindigkeit fest.

Während allerdings im Versuch ohne Benzophenon das durch Spaltung entstandene Acenaphthylen kristallin zurückerhalten wurde, konnte in Anwesenheit von Benzophenon nur ein gelbes Öl in geringer Ausbeute isoliert werden, das aus Acenaphthylen und polymerem Benzol bestand.

Das Benzophenon wurde quantitativ wiedergewonnen.

Die cis-Dimerenspaltung läuft in Gegenwart von Benzophenon langsamer ab als in Abwesenheit des Ketons (in Gegenwart von Benzophenon wurde bei Bestrahlung von Acenaphthylen keine cis-Dimerenbildung beobachtet, so daß das isolierte cis-Dimere nicht durch Rückdimerisation entstanden sein sollte).

Das durch Spaltung entstandene Acenaphthylen ließ sich in diesem Versuch gut isolieren, weil die Polymerenmenge sehr gering ist.

Das Benzophenon wurde nahezu quantitativ zurückerhalten.

4.8 Übersicht[+] über die G-Werte für die Dimerisation zum tr-Dimeren bzw. die Rückspaltung des tr-Dimeren

	G-Werte
3 g Acenaphthylen 100 ml Benzol 50 Stdn. Innenfeld bestrahlt (E C 4.3)	0.21
3 g Acenaphthylen 1.6 g Durochinon 100 ml Benzol 50 Stdn. Innenfeld bestrahlt (E C 4.4)	0.08
3 g Acenaphthylen 1.8 g Benzophenon 100 ml Benzol 50 Stdn. Innenfeld bestrahlt (E C 4.5)	0.17
1.5 g tr-Dimeres 100 ml Benzol 50 Stdn. Innenfeld bestrahlt (E C 4.61)	0.65
1.5 g tr-Dimeres 1.8 g Benzophenon 100 ml Benzol 50 Stdn. Innenfeld bestrahlt (E C 4.71)	0.48

4.9 Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Übertragung von Vorstellungen über photochemische Reaktionen auf strahlenchemisch indizierte Prozesse ist - streng genommen - nicht erlaubt. Wie aber Versuche von W. METZNER (75) zeigten, sind solche Vergleiche durchaus diskutabel.

Ob man bei γ-Bestrahlung zu den gleichen Endprodukten kommt wie bei photochemischen Versuchen, sollte nur davon abhängig sein, wie stabil dieses Endprodukt

[+] Die Berechnung befindet sich am Ende des experimentellen Teiles vom Kapitel C

gegen eine Einwirkung von γ-Strahlen und die Einwirkung von angeregten, strahlenchemisch erzeugten Nebenprodukten (z. B. aus dem Lösungsmittel, das bei photochemischen Reaktionen oft nicht angeregt wird) sind.

Unter diesem Aspekt ist durchaus verständlich, daß ich bei γ-Bestrahlung von Acenaphthylen neben Polymerisationsprodukten auch Reaktionsprodukte wie cis- u. tr-Diacenaphthylen fand, Produkte also, die ebenso bei der photochemischen Reaktion gebildet werden. Die Tatsache, daß in Gegenwart von Durochinon bei einer Bestrahlung auch Addukt entsteht und die Tatsache, daß die Dimeren auch strahlenchemisch gespalten werden können, spricht ebenfalls dafür.

Beim Vergleich des G-Wertes von 0.21 für die strahlenchemische Dimerisation des Acenaphthylens zum tr-Dimeren - berechnet aus der gefundenen Menge tr-Diacenaphthylen - mit dem für die tr-Dimerenspaltung (0.65; berechnet aus der gefundenen Menge Acenaphthylen, die identisch war mit der Differenz zwischen eingesetztem und zurückgewonnenem tr-Dimeren) fragt man sich, wieso bei der strahlenchemischen Dimerisation des Acenaphthylens überhaupt noch tr-Dimeres gefunden werden konnte.

Das ist nur denkbar, wenn der tatsächliche G-Wert für die tr-Dimerenbildung höher als 0.65 liegt.

Daß die isolierte cis-Dimerenmenge bei allen Dimerisationsversuchen immer sehr gering war, muß nicht bedeuten, daß wenig cis-Dimeres gebildet worden ist. Möglicherweise ist der G-Wert für die Spaltung des cis-Dimeren größer als der für die Spaltung des tr-Dimeren. Ein Vergleich der strahlenchemischen Spaltung einer Suspension von tr-Dimerem und einer Lösung von cis-Dimeren unterstützt diese Annahme stark.

Wie W. METZNER für die strahlenchemische Dimerisierung des Indens eindeutig zeigen konnte, sind auch in der Strahlenchemie durch Benzophenon sensibilisierte Reaktionen zu finden. Deshalb ist es zunächst verwunderlich, daß die Acenaphthylen-dimerisation mit γ-Strahlen durch Benzophenon nicht sensibilisiert zu werden scheint.

Nun hängt aber - wie bereits gesagt - die Ausbeute der Reaktionsprodukte von ihrer Beständigkeit gegenüber Zerstrahlung ab. Würde also in Gegenwart von Benzophenon mehr Dimeres gebildet, so besteht die Möglichkeit, daß infolge der strahlenchemischen Rückspaltung diese Mehrbildung gar nicht zu beobachten ist.

Die gleichen Überlegungen gelten für Befunde bei Bestrahlung von Acenaphthylen in Gegenwart von Durochinon. Hier wurde ebenfalls keine Erhöhung der Dimerenausbeute gefunden.

Außerdem besteht bei diesem Versuch noch die Möglichkeit für folgende Interpretation:

Die photochemischen Befunde ergaben, daß Durochinon die Dimerisation des Acenaphthylens nur fördern kann, wenn es nicht oder kaum angeregt wird. Außerdem war nicht eindeutig, ob angeregtes Durochinon alleine Addukte bilden kann.+)

Bei γ-Bestrahlung wird Durochinon genau wie Acenaphthylen angeregt, und es tritt keine Erhöhung der tr-Dimerenbildung und auch nur geringe Adduktbildung ein.

Man könnte also diesen Befund als Stütze für das photochemische Ergebnis werten, wonach angeregtes Durochinon die Dimerisation und die Adduktbildung nicht beeinflußt oder sogar hemmt.

Daß in dem strahlenchemischen Versuch durch das angeregte Acenaphthylen kein Addukt gebildet worden ist, könnte damit erklärt werden, daß die Dimerisation und Polymerisation des Acenaphthylens bevorzugt abläuft.

Da aber nicht untersucht worden ist, ob das Addukt strahlenchemisch spaltbar ist, steht ein Beweis dieser Hypothese aus.

5. Diskussion der Mechanismen für die unsensibilisierte, sensibilisierte und katalysierte Photodimerisation des Acenaphthylens

5.1 Zusammenfassung der bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus der unsensibilisierten Acenaphthylendimerisation

Wie bereits in C 1.1 erwähnt, bestimmten E.J. BOWEN u. J.D.F. MARSH (12) Quantenausbeuten für die Photodimerisation des Acenaphthylens in Toluol und anderen Lösungsmitteln. Dabei stellten die Autoren eine Konzentrations- (bei 11° und Belichtung einer 1.6×10^{-1} molaren Acenaphthylenlösung $\varphi = 0.012$, bei Belichtung einer 1.1 molaren Lösung $\varphi = 0.059$), Lösungsmittel- (um 20 %) und Temperaturabhängigkeit (negativer Temperaturkoeffizient) fest. Eine Hemmung der Dimerisation durch Sauerstoff konnte im molaren Konzentrationsbereich zwischen 1.6×10^{-1} und 1.13 nicht nachgewiesen werden. Die experimentell gefundenen Ergebnisse gibt folgender Ausdruck für die Quantenausbeute wieder.

$$\varphi = \frac{K_1 K_2 [A]}{1 + K_2 [A]}$$

+) Neben angeregtem Durochinon hatte auch angeregtes Acenaphthylen vorgelegen.

Hierin bedeutet K_1 der theoretische Grenzwert für hohe Konzentrationen (0.18 bei jeder Temperatur), K_2 kann verschiedene Bedeutungen haben, da mindestens zwei Mechanismen obigem Ausdruck Rechnung tragen.

Reaktionsfolge 1

					Rate
A	+	hv,	---→	A^+	1
A^+			---→	A	$(1 - a)\, k\, [A^+]$
A^+			---→	A'	$ak\, [A^+]$
A'			---→	A	$k_1\, [A']$
A'	+	A	---→	A_2	$k_2\, [A']\, [A]$

$$\varphi = \frac{2a(k_2/k_1)\,[A]}{1 + (k_2/k_1)\,[A]}$$

Reaktionsfolge 2

A	+	A	⇄	AA	(1)	$[AA] \,/\, [A]^2 = K$
A	+	hv	---→	A^+	(2)	
AA	+	hv	---→	AA^+	(3)	$2[AA] \,/\, ([A] + 2[AA])$
AA^+			---→	AA	(4)	$(1-a)k\, [AA^+]$
AA^+			---→	A_2	(5)	$ak\, [AA^+]$
A^+			---→	A	(6)	

$$\varphi = \frac{4a\,K\,[A]}{1 + 2\,K\,[A]}$$

Beide Mechanismen ähneln den von E.J. BOWEN, A.W. BARNES u. P. HOLLIDAY (9) für die Fluoreszenzlöschung von Kohlenwasserstoffen angegebenen zwei Reaktionsfolgen, von denen eine (ähnlich 1) durch einen positiven Temperaturkoeffizienten und eine starke Lösungsmittelabhängigkeit, die andere (ähnlich 2) durch einen negativen Temperaturkoeffizienten und Unabhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels charakterisiert ist.

Die Ergebnisse bei der Quantenausbeutebestimmung für die Acenaphthylendimerisation in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen (negativer Temperaturkoeffizient, Abweichung in den einzelnen Lösungsmitteln um 20 %) veranlaßten die Autoren, die Reaktionsfolge 1 zugunsten von 2 auszuschließen.

Hiernach ist also das Vorliegen von Acenaphthylenkomplexen (nach BOWEN handelt es sich um van der WAAL'sche Anziehungen, die spektroskopisch nicht nachweisbar sind) für die Dimerisation nötig, nach deren Anregung die Termination zum cis- und trans-Cyclobutadiacenaphthylen erfolgt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Photochemie der Kohlenwasserstoffe in Lösung (15) führt BOWEN die wichtigsten Reaktionsfolgen photochemisch angeregter Kohlenwasserstoffe an (Tab. 28).

Tabelle 28 +)

$A + h\nu \longrightarrow {}^1A$		(1)
${}^1A \longrightarrow A + h\nu'$		(2)
${}^1A \longrightarrow {}^3A$		(3)
${}^1A \longrightarrow A$		(4)
${}^1A + A \longrightarrow {}^1AA$		(5)
${}^1AA + A \longrightarrow {}^1A + A_2$ (oder A + A)		(6)
${}^1AA \longrightarrow A + A$		(7)
${}^1AA \longrightarrow A_2$		(8)
${}^1AA \longrightarrow A + A + h\nu''$		(9)
${}^1A + {}^3O_2 \longrightarrow {}^3A + {}^1O_2$		(10)
${}^3A + {}^3O_2 \longrightarrow AOO$		(11)
$AOO \longrightarrow A + O_2$		(12)
$AOO + A \longrightarrow A + AO_2$		(13)
${}^3A \longrightarrow A + h\nu'''$		(14)
${}^3A \longrightarrow A$		(15)

+) A = Grundzustand

${}^1A$ = angeregter Singlettzustand

${}^3A$ = Triplettzustände des Kohlenwasserstoffmoleküls

A_2 = stabiles Dimeres

AO_2 = cyclisches Peroxyd

${}^1AA$ u. AOO = Zwischenprodukte

Wie man erkennt, fehlt in Tabelle 28 jedoch ein Prozeß ähnlich dem Reaktionsschritt (3) in der Reaktionsfolge 2. Auch bei der speziellen Abhandlung des Mechanismus der Acenaphthylendimerisation fehlt in der neuen Arbeit von BOWEN jeder Hinweis auf die 1947 von ihm und MARSH entwickelte Komplextheorie. Stattdessen fordert BOWEN die Bildung der Dimeren aus einem angeregten Triplettzustand, der analog zu Prozeß (5) und (8) in Tabelle 28 zu formulieren ist, indem er schreibt: "The quantum yield in toluene varies with concentration, and indicates that the photoreaction involves processes 3, 4, and 15, together with processes analogous to 5 + 8 involving the triplet and not the singlet excited level."

5.2 Eigene Befunde

Die Belichtung 10^{-1} molarer, benzolischer Acenaphthylenlösungen unter Argon durch Filterglas ergibt die isomeren Cyclobutadiacenaphthylene im Mengenverhältnis 1:1. Unter Sauerstoff wird die Bildung des trans-Dimeren vollständig inhibiert, die des cis-Dimeren gehemmt.

Auch der Zusatz von Durochinon wirkt sich unterschiedlich auf die Bildung der Dimeren aus: Die Dimerisation zum trans-Dimeren wird verdreifacht, die zum cis-Dimeren nicht beeinflußt. Ein Zusatz von Addukt wirkt sich positiv bevorzugt auf die Dimerisation zum trans-Diacenaphthylen aus.

5.3 Diskussion der bekannten Vorstellungen unter Berücksichtigung eigener Befunde

a) Für die unsensibilisierte Acenaphthylendimerisation

In C 5.1 wurden zwei Vorstellungen von BOWEN über den Verlauf der Acenaphthylendimerisation angeführt, die beide eine Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute erklären können.

1) Van der WAAL'sche Komplexe zwischen Acenaphthylenmolekülen werden angeregt und terminieren zum cis- und trans-Cyclobutadiacenaphthylen.
2) Acenaphthylen wird angeregt und reagiert aus der Triplettform mit Acenaphthylen im Grundzustand über triplettartige Zwischenprodukte zum Dimeren.

Sollten die Vorstellungen über die Komplexbildung des Acenaphthylens richtig sein, so müßte, da unter Argon gleiche Mengen cis- und trans-Diacenaphthylen gebildet werden, auf jeden Fall angenommen werden, daß die Komplexe in Lösung eine 50-proz. Vororientierung zur cis- wie zur trans-Konfiguration besitzen.

Für die Erklärung der unterschiedlichen Wirkungsweise des Sauerstoffs auf angeregte Komplexmoleküle wären weitere Annahmen nötig.

So könnte man an verschieden große Komplexkonstanten für den cis- und trans-Komplex denken, die der Grund dafür sind, daß der trans-AA^+-Komplex vollständig mit O_2 zum instabilen AAO_2 zusammentritt, der cis-AA^+-Komplex nur teilweise wie im folgenden formuliert:

$$2\ \text{cis-}AA^+ + O_2 \longrightarrow \text{cis-}A_2 + \text{cis-}AAO_2 \downarrow AA + O_2$$

$$2\ \text{trans-}AA^+ + 2O_2 \longrightarrow 2\ \text{trans}AAO_2 \longrightarrow 2\ AA + 2\ O_2$$

Möglicherweise sind aber auch verschiedene Terminationsreaktionen für die Dimerenbildung der Grund für die unterschiedliche O_2-Empfindlichkeit wie im folgenden vorgeschlagen:

$$\text{trans-}AA + h\nu \longrightarrow \text{trans-}AA^+ + AA \longrightarrow \text{trans-}A_2 + AA$$
$$\text{cis-}AA + h\nu \longrightarrow \text{cis-}AA^+ \longrightarrow \text{cis-}A_2$$

Die Annahme von BOWEN, daß die Dimerisation des Acenaphthylens über angeregte Triplettzustände verläuft, ist bisher experimentell durch blitzspektroskopische Untersuchungen nicht bewiesen worden. Meine Befunde lassen diese Theorie aber plausibler erscheinen als die Komplexvorstellungen. Würde nämlich Acenaphthylen durch Anregung Energieniveaus unterschiedlicher Lebensdauer erreichen, so wäre die Bildung des einen Dimeren über einen kurzlebigen, die Bildung des anderen Dimeren über einen längerlebigen Zustand zu formulieren. Ein Sauerstoffeffekt würde dann bevorzugt bei dem Dimeren zu bemerken sein, dessen Bildung über einen längerlebigen Anregungszustand verläuft.

b) Für die Dimerisation und Adduktbildung des Acenaphthylens in Gegenwart von Durochinon

Um die Mehrbildung von tr-Diacenaphthylen in Gegenwart von Durochinon zu erklären, könnte man zunächst an eine teilweise katalytische Umorientierung des cis-AA^+-Komplexes im folgenden Sinne denken:

$$\text{cis-}AA + h\nu \longrightarrow \text{cis-}AA^+ + \text{Dur.} \longrightarrow (\ AA\text{Dur.}) \longrightarrow \text{tr-}A_2 + \text{Dur.}$$

Weiterhin wäre eine Reaktion des tr-AA^+-Komplexes mit Durochinon in Erwägung zu ziehen, die zu einem Zwischenprodukt führt. Dieses könnte erstens zerfallen, zweitens in Gegenwart von viel Acenaphthylen zum tr-Dimeren dimerisieren oder mit Durochinon ein Addukt bilden.

$$\text{tr-AA}^+ + \text{Dur.} \longrightarrow \text{AADur}^+ \xrightarrow{1.} \text{AA} + \text{Dur}$$

$$\text{AADur}^+ \xrightarrow{+\text{AA},\ 2.} \text{tr-A}_2 + \text{AA} + \text{Dur}$$

$$\text{AADur}^+ \xrightarrow{3.\ +\text{Dur}} 2\ \text{ADur}$$

Da experimentell nicht ausgeschlossen wurde, daß die Adduktbildung auch von angeregtem Durochinon ausgehen kann, könnte das Zwischenprodukt $AADur^+$ auch folgendermaßen erreicht werden:

$$\text{tr-AA} + \text{Dur}^+ \longrightarrow \text{AADur} + h\nu \longrightarrow \text{AADur}^+$$

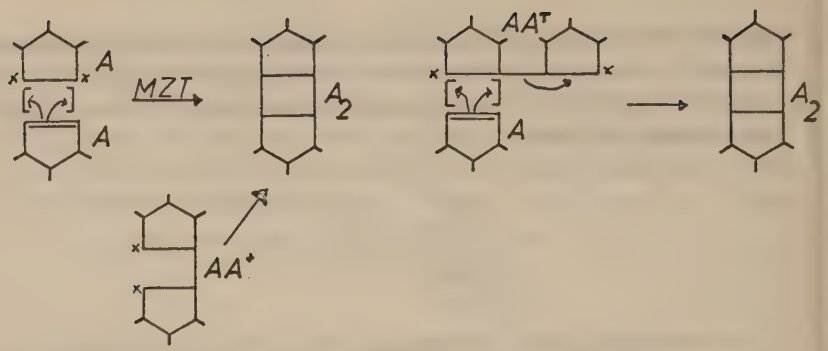
Die cis-Dimerenbildung wird in Gegenwart von Durochinon nicht beeinflußt. Deshalb sollte man annehmen, daß nur der tr-AA^+-Komplex mit Durochinon reagiert. Die Mehrbildung von tr-Dimerem in Gegenwart von Durochinon könnte man sich so erklären, daß die Reaktion a) schneller geht, d. h. mit einer besseren Quantenausbeute geht, als die Reaktion b).

a) $\text{tr-AA}^+ + \text{Dur} \longrightarrow \text{AADur}^+ + \text{AA} \longrightarrow \text{tr-A}_2 + \text{AA} + \text{Dur}$

b) $\text{trAA}^+ + \text{AA} \longrightarrow \text{trA}_2 + \text{AA}$

5.4 Vorschläge für andere Reaktionsfolgen

Nach dem Prinzip der Mehrzentrentermination MZT (124) wäre als einfachste, einstufig verlaufende Cyclobutanbildung denkbar, daß sich ein nicht angeregtes Acenaphthylen A an ein als 1.2-Biradikal vorliegendes Acenaphthylenmolekül A^+ unter Aufhebung seiner 5-Ringdoppelbindung und unter Cyclobutanbildung anlagert. Diese Reaktion wäre in einer anderen Terminationsreaktion auch als 2-stufiger Reaktionstyp über ein 1.4-Biradikal AA^+ in einer normalen kombinierenden Termination realisierbar.



Obwohl sich MZT und biradikalische Abgabeprozesse vor allem bei photosensibilisierten Reaktionen finden, wäre immerhin aber auch für die Dimerisation des Acenaphthylens eine weitere Anlagerung von Acenaphthylen an AA^+ vor dem Ringschluß zum Dimeren in Erwägung zu ziehen.

So könnte sich das 1.4-Biradikal AA^+ - wie im folgenden aufgeführt -, mit einer Acenaphthylenmolekel im Grundzustand entweder in einer 1- oder 2-stufigen Abgabereaktion zum Vierring stabilisieren.

1-stufige Abgabe (addierende MZT):

$$AA^+ + A \dashrightarrow A_2 + A$$

2-stufige Abgabe (lineare, cyclische MZT):

$$AA^+ + A \dashrightarrow AAA^+ \dashrightarrow A_2 + A$$

5.5 Diskussion des 1- bzw. 2-stufigen Reaktionstyps und biradikalischer Abgabeprozesse im Hinblick auf experimentelle Befunde

a) ohne Durochinon

Die Tatsache, daß Sauerstoff nur die tr-Dimerenbildung vollständig inhibiert macht wahrscheinlich, daß die Dimerisation nicht über einen einstufigen Reaktionstyp zu formulieren ist, bei dem A^+ gelöscht wird.

Größere Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme, daß ein 1.4-Biradikal gebildet wird, das entweder in einer kombinierenden Termination das Dimere bildet:

$$A^+ + A \longrightarrow AA^+ \longrightarrow A_2$$

oder aber sich durch addierende oder linear cyclische MZT in einem 1- oder 2-stufigen Abgabeprozess stabilisiert.

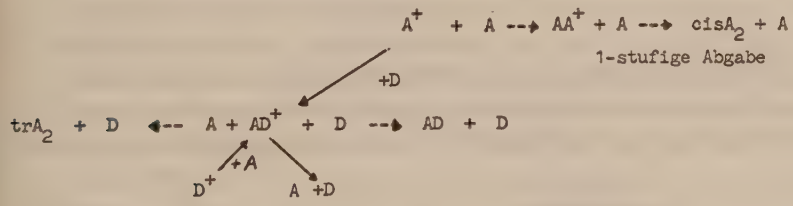
$$AA^+ + A \longrightarrow cisA_2 + A$$
$$AA^+ + A \longrightarrow AAA^+ \longrightarrow trA_2 + A$$

Da die cis-Dimerenbildung nur teilweise gehemmt wird, für die Dimerisation also nicht in beiden Fällen das Biradikal AA^+ verantwortlich sein kann, müßte die tr-Dimerenbildung über einen 2-stufigen Abgabeprozeß laufen und AAA^+ würde durch O_2 gelöscht.

Ob die cis-Dimerenbildung in einer kombinierenden Termination geschieht oder aber in einem 1-stufigen Abgabeprozeß, ist schwer zu entscheiden. Da bei der Dimerisation unter Argon die beiden Dimeren aber im gleichen Verhältnis gebildet werden, sollten die Reaktionsgeschwindigkeiten der Dimeren zum cis- u. tr-Dimeren nicht sehr unterschiedlich sein. Man könnte für die cis-Dimerenbildung also der 1-stufigen Abgabereaktion den Vorzug geben.

b) in Gegenwart von Durochinon

Zur Deutung der erhaltenen Befunde bei Belichtung von Acenaphthylen in Gegenwart von Durochinon bietet sich unter Berücksichtigung biradikalischer Vorstellungen folgender Mechanismus an:

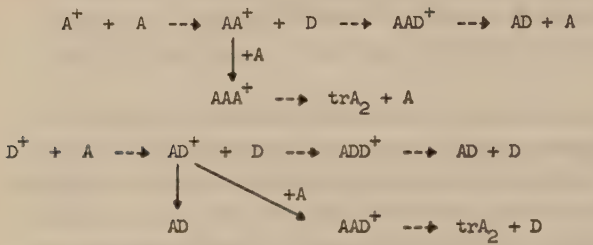


Reaktionsfolge 3

Hiernach kann die Dimerisation zum cis-Dimeren unbeeinflußt von Durochinon ablaufen. Die tr-Dimerenbildung erfolgt aber - im Gegensatz zu einer Belichtung ohne Durochinon -, in einem 1-stufigen Abgabeprozeß über ein Acenaphthylen/Durochinonadduktbiradikal AD^+.

Dieses Adduktbiradikal, - das möglicherweise auch durch die Anregung von Durochinon erhalten werden kann -, terminiert in Gegenwart von Durochinon im molaren Überschuß dagegen bevorzugt zum Addukt.

Der Befund, daß die tr-, cis- und Adduktbildung in gleichartiger Weise durch Sauerstoff gehemmt wird, zeigt meines Erachtens, daß kein tr-Dimeres über das 1.6-Biradikal AAA^+ gebildet wird und Mechanismen, wie nachfolgend beschrieben, unwahrscheinlich sind.



AD^+ und AA^+ könnten dagegen gleichartige O_2-affine Zentren sein.

c) in Gegenwart von Benzophenon

In Abwesenheit des Ketons führt die Dimerisation des Acenaphthylens zu cis- und trans-Diacenaphthylen im Verhältnis 1:1. Würde die Erhöhung der Quantenausbeute für die Reaktion in Gegenwart von Benzophenon durch eine physikalische Energieübertragung bewirkt werden, so sollte das Isomerenverhältnis konstant bleiben. Dies ist nicht der Fall, die tr-Dimerenbildung findet bevorzugt statt.

Es wird deshalb angenommen, daß die Photosensibilisierung als Zwischenreaktionssensibilisation über Photoadduktbiradikale verläuft und dem Prinzip rein biradikalischer, photosensibilisierter O_2-Übertragungsreaktionen entspricht:[+)]

[+)] Die hier und auf den folgenden Seiten benutzten Abkürzungen bedeuten:

B = Benzophenon
B^+ = angeregtes Benzophenon
A = Acenaphthylen
AB = Adduktbiradikal
A_2 = Cyclobutadiacenaphthylen
D = Durochinon
D^+ = angeregtes Durochinon

5.6 Deutung der Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt relaismechanistischer Vorstellungen

Wenn die in 5.5 entwickelten Vorstellungen richtig sind, würde die photochemische Dimerisation des Acenaphthylens in Gegenwart von Durochinon als reine Zwischenreaktionskatalyse zu bezeichnen sein. Der reaktionsfähige Zwischenzustand wird dabei aber nicht - wie bei sensibilisierten Reaktionen - durch Adduktbiradikalbildung zwischen angeregtem Sensibilisator und nicht absorbierendem Substrat erreicht, sondern durch angeregtes Substrat und Katalysator.

Nach G.O. SCHENCK (138, 139) ordnen sich nun die Mechanismen der Zwischenreaktionskatalyse und Zwischenreaktionssensibilisation zwanglos dem Begriff der Zwischenreaktionsrelaismechanismen unter. Die durch Benzophenon sensibilisierte und Durochinon bzw. Addukt katalysierte Acenaphthylendimerisation läuft, mechanistisch gesehen, gleichartig ab. Sowohl Benzophenon als auch Durochinon fungieren als Fremdrelais, nur ist Benzophenon ein absorbierendes, Durochinon ein nicht absorbierendes Relais. Beide sind jedoch an der Stöchiometrie der Umsetzung nicht beteiligt.

Fremdrelaiswirkung

C_4-Cyclo-Dimerisation des Acenaphthylens

$$B^+ + A \dashrightarrow AB^+ + A \dashrightarrow trA_2 + B$$

C_4-Cyclo-Dimerisation des Acenaphthylens

$$A^+ + D \dashrightarrow AD^+ + A \dashrightarrow trA_2 + D$$

Zahlreiche, unsensibilisierte und unkatalysierte Photoreaktionen haben sich bei näherer Untersuchung als Photoreaktionen erwiesen, in denen eine Substratmolekel als Absorber der Lichtquanten die gleiche relaismäßige Rolle spielt wie der Photosensibilisator bzw. Katalysator bei sensibilisierten bzw. katalysierten Reaktionen.

Für diesen Substratrelaismechanismus wäre zu fordern, daß eine Substratmolekel nur zur Anregung dient und am Ende der Reaktion unverändert wieder ausgeschieden wird.

In der Reaktionsfolge 3 ist diese Voraussetzung erfüllt. Das aus D^+ (Substratrelais) und A gebildete excito-Codimere AD^+ ergibt nach Vereinigung mit einer zweiten Molekel D (Substrat) das Addukt AD unter Zurückbildung von D.

$$D^+ + A \dashrightarrow AD^+ + D \dashrightarrow AD + D$$

Ebenso ist sowohl für die unsensibilisierte cis- wie tr-Dimerisation ein Substratrelaismechanismus zu fordern, bei dem außerdem die beteiligten Substratkomponenten identisch sind.

$$A^+ + A \dashrightarrow AA^+ + A \dashrightarrow cisA_2 + A$$

$$A^+ + A \dashrightarrow AA^+ + A \dashrightarrow AAA^+ \dashrightarrow trA_2 + A$$

6. Zum Mechanismus der Dimerenspaltung

Die photochemische Rückspaltung von cis- u. tr-Diacenaphthylen läuft nach spektroskopischen Befunden mit gleicher Quantenausbeute ab.

In Gegenwart von Sauerstoff oder Durochinon wird die Spaltung des cis-Dimeren sehr stark beschleunigt, die des tr-Dimeren kaum beeinflußt.

Man muß annehmen, daß in Gegenwart von Sauerstoff und Durochinon die Spaltungsreaktion des cis-Dimeren nicht mehr monomolekular ist, sondern bimolekulare Reaktionen eintreten, die aus sterischen Gründen beim tr-Dimeren nicht möglich sind.

Da keine kinetischen Messungen vorliegen, kann aber eine Entscheidung über den Verlauf nicht getroffen werden.

D. Literaturverzeichnis

(1)	L.J. ANDREWS	Chem. Revs. 54, 713 (1954)
(2)	J.A. BALTROP u. R. ROBSON	Tetrahedron Letters 9, 597 (1963)
(3)	R.P. BARNES u. R.E. LEWIS	JACS 8, 947 (1936)
(4)	L.J. BELLAMY	UR-Spektren u. chem.Konstitution; Verlag D. STEINKOPFF, S. 94 (1955)
(5)	A. BENRATH u. A.v. MEYER	Ber. 45, 2707 (1912)
(6)	A. BENRATH u. A.v. MEYER	J.prakt. Chem. 89, 258 (1914)
(7)	F. BISCHOFF u. H. ADKINS	JACS 45, 1030 (1923)
(8)	J. BOESEKEN u. G. SLOOF	Rec. trav. chim. 49, 91 (1930)
(9)	E.J. BOWEN, A.W. BARNES u. P.HOLLIDAY	Trans. Farad. Soc. 1946, 27
(10)	E.J. BOWEN u. E. COATES	Nature 157, 548 (1946)
(11)	E.J. BOWEN u. E. COATES	J.Chem. Soc. (London) 1947, 105
(12)	E.J. BOWEN u. J.D.F. MARSH	J.Chem. Soc. (London) 1947, 109
(13)	E.J. BOWEN u. E. COATES	J.Chem. Soc. (London) 1947, 130
(14)	E.J. BOWEN	Quart. Revs. 1, 1 (1949)
(15)	E.J. BOWEN	Adv. in Photochem. 1, 23 (1963)
(16)	W. BRACKMAN	Rec. trav. chim. 68, 147 (1949)
(17)	British Thompson Houston Co	British Pat. 598, 857 (1948)
(18)	G. BÜCHI, C.G. INMAN u. E.S.LIPINSKI	JACS 76, 4327 (1954)
(19)	M. BURTON u. W.N. PATRIK	JACS 76, 2626 (1954)
(20)	A.W. CAMPBELL, N.H. CROMWELL u. J.J. HAGER	Am.Chem. Soc. 58, 1051 (1936)
(21)	B. CAMPBELL	J.Chem. Soc. (London) 107, 918 (1915)
(22)	F.C. CHAPIN	U.S.Pat. 2, 786, 046 (1957)
(23)	P.W. CLUTTERBUCK u. F. REUTER	J.Chem. Soc. (London) 1935, 1467
(24)	R.C. COOKSON u. S.H. DANDEGAONKER	J.Chem. Soc. (London) 1955, 1651
(25)	V.A. CRAWFORD u. C.A. COULSON	J.Chem. Soc. (London) 1948, 1990
(26)	R. CRIEGEE u. H. HÖVER	Ber. 93, 2521 (1960)
(27)	W.C. DAVIES u. W.P. WALTERS	J.Chem. Soc. (London) 1935, 1786
(28)	J.D. DUNITZ u. L. WEISSMAN	Acta cryst. 2, 62 (1949)
(29)	K. DZIEWONSKI u. G. RAPALSKI	Ber. 45, 2491 (1912)
(30)	K. DZIEWONSKI u. C. PASCHALSKI	Ber. 46, 1986 (1913)

(31)	K. DZIEWONSKI u. Z. LEYKO	Ber. 47, 1679 (1914)
(32)	K. DZIEWONSKI u. C. PASCHALSKI	Ber. 47, 2680 (1914)
(33)	K. DZIEWONSKI u. J. DOLINSKI	Ber. 48, 1917 (1915)
(34)	K. DZIEWONSKI u. T. STOLYHWO	Ber. 57, 1531 (1924)
(35)	S. FARID	Dissertation, unveröffentlicht
(36)	L.F. FIESER u. M. FIESER	Natural Products Related to Phenanthren. Reinhold N.Y. 3rd Edn.,p.190
(37)	W. FLAIG, Th. PLÖTZ u. A. KÜLLMER	Z.f. Naturf. 10b, 668 (1955)
(38)	P. FLEURY u. J. LANGE	Compt.rend. 195, 1395 (1932)
(39)	P. FLEURY u. J. LANGE	J.pharm. chim. (8), 17, 409 (1933)
(40)	R.G. FLOWERS u. H.F. MILLER	JACS 69, 1388 (1947)
(41)	R.G. FLOWERS u. H.F. MILLER	U.S.Pat. 2, 445, 181 (1948)
(42)	R.G. FLOWERS u. D. ELLIOTT	U.S.Pat. 2, 563, 524 (1951)
(43)	V. FRANZEN	Ber. 88, 717 (1955)
(44)	V. FRANZEN	Reaktionsmechanismen, Verlag A.HÜTIG Heidelberg, S. 74 (1958)
(45)	S.L. FRIES	JACS 71, 14 (1949)
(46)	S.L. FRIES u. N. FARNHAM	JACS 72, 5518 (1950)
(47)	H. GELISSEN u. P.H. HERMANNS	Ber. 58, 285 (1925)
(48)	K. GOLLNICK	Dissertation, Göttingen (1962)
(49)	C. GRAEBE u. E. GFELLER	Ber. 25, 653 (1892)
(50)	G.W. GRIFFIN u. D.F. VEBER	JACS 82, 6417 (1960)
(51)	G.W. GRIFFIN, A.F. VELLTURO u. K. FURUKAWA	JACS 83, 2725 (1961)
(52)	T.T. HARDING u. S.C. WALLWORK	Acta cryst. 6, 791 (1953)
(53)	E.E. HARRIS u. G.B. FRANKFORTER	JACS 48, 3149 (1926)
(54)	C.H. HASSAL	Org. Reactions Vol. IX, 73 (1957)
(55)	L.J. HEIDT	Photochem. in the Liquids a. Solid States, John Wiley Sons, N.Y. (1960)
(56)	B. HELFERICH u. E.v. GROS	Ber. 85, 531 (1952)
(57)	B. HELFERICH, E.N. MULCAHY u. H. ZIEGLER	Ber. 87, 233 (1954)
(58)	B. HELFERICH u. M. GINDY	Ber. 87, 1488 (1954)
(59)	M.A.F. HOLLEMAN	Rec. trav. chim. 23, 170 (1904)
(60)	L. HORNER u. H. MERZ	Ann. 570, 101 (1950)

(61)	L. HORNER u. W. SPIETSCHKA	Ann. 591, 1 (1955)
(62)	L. HORNER u. K. KLÜPFEL	Ann. 591, 76 (1955)
(63)	C.S. HSIA CHEN	J.Polym. SCIENCE 62, 38 (1962)
(64)	M. IMOTO	Coal Tar (Tokyo) 7, 518 (1955)
(65)	M. IMOTO u. K. TAKEMOTO	J. Polym. Science 15, 271 (1955)
(66)	M. IMOTO u. I. SOEMATSU	Bull. Chem. Soc. Japan 34, 26 (1961)
(67)	J.I. JONES	J.Appl. Chem. (London) 1, 568 (1951)
(68)	M.S. KHARASCH, W.H. URRY u. B.M. KUDERNA	J.Org. Chem. 14, 248 (1949)
(69)	G. KOLTZENBURG	Dissertation, Göttingen (1955)
(70)	C.H. KRAUCH	Dissertation, Göttingen (1960)
(71)	R. KUHN	Angew. 66, 678 (1954)
(72)	A. Llanos-Grande	Dissertation, Braunschweig (1960)
(73)	S.P. MANNSFELD	Dissertation, Göttingen (1963)
(74)	P. de MAYO	Adv. in Org. Chem. Vol. 2 (1960)
(75)	W. METZNER	Dissertation, unveröffentlicht
(76)	G. MOHORCIC	Bull.Sci., Conseil Acad. R.P.F. Yougoslavie 3, 105 (1957)
(77)	R.F. MOORE u. W.A. WATERS	J.Chem.Soc. (London) 1953, 3405
(78)	R.S. MULLIKEN	JACS 72, 600 (1950)
(79)	A. MUSTAFA	J.Chem.Soc. (London) 1951, 1034
(80)	A. MUSTAFA	Chem. Revs. 51, (1952)
(81)	L.E. ORGEL	Quart. Revs. 8, 422 (1954)
(82)	E. PATERNO u. G. CHIEFFI	Gazz.chim. ital. 39, 341 (1909)
(83)	W.S. PENN	Austr. Plastics 8, 30 (1952)
(84)	P. PFEIFFER	Org. Molekülverbindungen
(85)	G. PFUNDT	Diplomarbeit, Göttingen (1958)
(86)	G. PFUNDT	Dissertation, Göttingen (1962)
(87)	F. PUFAHL	Ber. 62, 2821 (1929)
(88)	F. RAMIREZ u. S. DERSHOWITZ	JACS 78, 5614 (1956)
(89)	F. RAMIREZ u. S. DERSHOWITZ	J. Org. Chem. 22, 1282 (1957)
(90)	F. RAMIREZ u. S. DERSHOWITZ	JACS 81, 587 (1959)
(91)	F. RAMIREZ u. S. DERSHOWITZ	JACS 81, 4338 (1959)
(92)	F. RAMIREZ u. N.B. DESAI	JACS 82, 2651 (1960)
(93)	F. RAMIREZ u. N.B. DESAI	JACS 82, 2652 (1960)
(94)	F. RAMIREZ u. N. RAMANATHAN	J.Org. Chem. 26, 3041 (1961)
(95)	M.P. RAPPOLDT	Dissertation, Leiden (1958)

(96)	M.B. RUBIN	J.Org. Chem. 28, 1949 (1963)
(97)	G.A. RUSSEL	JACS 79, 3871 (1957)
(98)	G.O. SCHENCK	Z. f. Elektrochem. 56, 835 (1952)
(99)	G.O. SCHENCK	Z. f. Elektrochem. 57, 675 (1953)
(100)	G.O. SCHENCK u. G.A. SCHMIDT-THOMEE	Ann. 584, 201 (1953)
(101)	G.O. SCHENCK	Naturw. 40, 231 (1953)
(102)	G.O. SCHENCK, W. MÜLLER u. H. PFENNIG	Naturw. 41, 374 (1954)
(103)	G.O. SCHENCK u. G. KOLTZENBURG	Naturw. 41, 452 (1954)
(104)	G.O. SCHENCK	Naturw. 41, 452 (1954)
(105)	G.O. SCHENCK	Dechema Monogr. 24, 105 (1955)
(106)	G.O. SCHENCK u. R. STEINMETZ	Tetrahedron Letters 21, 1 (1960)
(107)	G.O. SCHENCK u. R. STEINMETZ	Naturw. 47, 514 (1960)
(108)	G.O. SCHENCK u. R. WOLGAST	Naturw. 48, 737 (1961)
(109)	G.O. SCHENCK	Plenary Lecture; Fifth International Symp. on Free Radicals; 7.7.1961 Uppsala
(110)	G.O. SCHENCK, W. HARTMANN, S.P. MANNSFELD, R. STEINMETZ, I.v. WILUCKI, R. WOLGAST u. C.H. KRAUCH	Angew. 73, 764 (1961)
(111)	G.O. SCHENCK u. C.H. KRAUCH	Angew. 74, 510 (1962)
(112)	G.O. SCHENCK u. R. WOLGAST	Naturw. 49, 36 (1962)
(113)	G.O. SCHENCK, E. KOERNER v. GUSTORF, B.KIM, G.v.BÜNAU u. G. PFUNDT	Angew. 74, 510 (1962)
(114)	G.O. SCHENCK, W. HARTMANN, S.P. MANNSFELD, W. METZNER u. C.H. KRAUCH	Ber. 95, 1642 (1962)
(115)	G.O. SCHENCK, I.v. WILUCKI u. C.H. KRAUCH	Ber. 95, 1409 (1962)
(116)	G.O. SCHENCK u. R. STEINMETZ	Bull. Soc. chim. belges 71, 781(1962)
(117)	G.O. SCHENCK u. K. GOLLNICK	Forschungsber. N.R.W. Nr.:1256 (1963)
(118)	G.O. SCHENCK u. C.H. KRAUCH	Ber. 96, 517 (1963)
(119)	G.O. SCHENCK, W. HARTMANN u. R. STEINMETZ	Ber. 96, 498 (1963)

(120)	G.O. SCHENCK	Ind. Engng.Chem. 55, Nr.: 6, 40 (1963);
(121)	G.O. SCHENCK u. R. WOLGAST	Naturw., im Druck
(122)	G.O. SCHENCK, S.P. MANNSFELD, G. SCHOMBURG u. C.H. KRAUCH	Z. f. Naturf., im Druck
(123)	H.L. SCHLÄFER u. O. KLING	Z. f. Elektrochem. 65, 142 (1961)
(124)	A. SCHÖNBERG u. R. MICHAELIS	Ber. 69, 1080 (1936)
(125)	A. SCHÖNBERG	Trans. Farad. Soc. 32, 517 (1936)
(126)	A. SCHÖNBERG u. A. MUSTAFA	Nature 153, 195 (1944)
(127)	A. SCHÖNBERG u. A. MUSTAFA	J.Chem. Soc. (London) 1944, 387
(128)	A. SCHÖNBERG u. A. MUSTAFA	Chem. Revs. 40, 189 (1947)
(129)	A. SCHÖNBERG u. A. MUSTAFA	J.Chem. Soc. (London) 1947, 997
(130)	A. SCHÖNBERG, A. MUSTAFA, M. Z. BARAKAT, N. LATIF, R. MOUBASHER u. AKILA MUSTAFA	J.Chem. Soc. (London) 1948, 2126
(131)	A. SCHÖNBERG u. N. LATIF	JACS 72, 4828 (1950)
(132)	A. SCHÖNBERG, N. LATIF, R. MOUBASHER u. A. SINA	J.Chem. Soc. (London) 1951, 1364
(133)	A. SCHÖNBERG u. N. LATIF	J.Chem. Soc. (London) 1952, 446
(134)	A. SCHÖNBERG	Präparative Organ. Photochemie, Berlin 1958
(135)	K.H. SCHULTE-ELTE	Dissertation, Göttingen (1961)
(136)	F.W. SCHWAB u. E. WICHERS	J. Research Natl. Bur. Standards 34, 333 (1945)
(137)	L.I. SMITH, R.W.H. TESS u. G.E. ULLYOT	JACS 66, 1320 (1944)
(138)	F.D. STEWART	U.S.Pat. 2, 786, 046 (1957)
(139)	T.G. TRAYLOR u. P.D. BARTLETT	Tetrahedron Letters 24, 30 (1960)
(140)	K. UEBERREITER u. W. KRULL	Z. f. physik. Chem. (Leipzig) 12, 303 (1957)
(141)	H.E. ULERY u. J.R. Mc CLENON	Tetrahedron 19, 949 (1963)
(142)	A. WACKER, L. TRÄGER u. D. WEINBLUM	Angew. 73, 65 (1961)
(143)	E. WEITZ	Angew. 66, 658 (1954)
(144)	R. WOLGAST	Dissertation, unveröffentlicht
(145)	R.B. WOODWARD	JACS 63, 1123 (1941)

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Hinweise

1. Belichtungen

Diese erfolgten in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur (120) aus Jenaer Glas oder Solidex, in die zusätzlich ein Glasfilterschacht eingebracht werden konnte. Die Temperatur des abfließenden Kühlwassers betrug - wenn nicht anders vermerkt - 19–21°. Es wurde unter Argon, Luft oder Sauerstoff bestrahlt.

Belichtungen unter Argon:

Die Belichtungslösung (Schichtdicke 1 cm) wurde 3–5 Minuten mit Argon gespült und luftdicht verschlossen. Während der Reaktion erfolgte die Durchmischung mittels Magnetrührung.

Belichtungen unter Luft:

Hierbei wurde Sauerstoff nicht direkt ausgeschlossen. Die Belichtungslösung wurde in einer verschlossenen Glasapparatur mit einem über ihr stehenden Luftvolumen durchmischt.

Belichtungen unter Sauerstoff:

Zur quantitativen Bestimmung der O_2-Aufnahme war das Belichtungsgefäß mit einer O_2-gefüllten, kalibrierten Meßbürette und einem wassergefüllten Niveaugefäß verbunden. Die Durchmischung erfolgte mit Hilfe einer Umlaufpumpe. Die Bestimmung ist in allen Fällen mit einem kleinen Fehler behaftet, weil das durch den Gasstrom mitgerissene Lösungsmittel bei längeren Belichtungszeiten die Gummidichtungen der Pumpe angreift und Undichtigkeiten bewirkt. Die angegebenen aufgenommenen Sauerstoffmengen stellen deshalb nur einen Anhaltspunkt für den tatsächlichen Verbrauch dar.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilber Hochdrucklampe vom Typ PHILIPS HPK 125 W oder eine Natriumdampflampe PHILIPS SO 60 Watt.

2. Filter

Zur selektiven Einstrahlung in einzelne Reaktionskomponenten wurden Glasfilter oder Filterlösungen verwendet.

Glasfilter: "UVG-Filter" (Deutsche Spiegelglas AG Grünenplan), spektrale Grenze: $\lambda > 366$ nm. Verminderte eingestrahlte Lichtenergie infolge des Abschneidens der höheren Frequenzen, der Reflexionsverluste und der Restabsorption im Durchlaßbereich um den fünften Teil.

"WGI-Filter" (Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Mainz), Verwendung in Tauchlampenapparaturen für präparative Belichtungen; spektrale Grenze: $\lambda > 366$ nm.

Filterlösungen:

"Chinon-Benzol-Filter" diente in präparativen Ansätzen in einer doppelwandigen Glasapparatur aus Solidex in entsprechender Konzentration zur Löschung der kurzwelligen Absorption von Chinon und Olefin im äußeren Reaktionsschacht.

"Filterlösung nach M. P. Rappoldt" (95) diente in entsprechender Konzentration zur Löschung der kurzwelligen Einstrahlung ab 29900/cm (Doppelwandige Filterschachtapparatur aus Solidexglas).

Sonstige Filterwirkungen:

Kühlwasser: (Leitungswasser Mülheim/Ruhr) d = 1 cm
Beginn der Absorption: ca 41 000/cm = 245 nm
undurchlässig ab : 46 000/cm = 217 nm

Benzol (Merck, p.a.) d = 1 cm
Beginn der Absorption: ca 33 000/cm = 303 nm
undurchlässig ab : 36 000/cm = 278 nm

Jenaer Geräteglas, d = 0.2 cm
Beginn der Absorption: 28 000/cm = 357 nm
undurchlässig ab : 33 000/cm = 303 nm

Solidexglas, d = 0.2 cm
Beginn der Absorption: 27 000/cm = 370 nm
undurchlässig ab : 40 000/cm = 250 nm

3. Mikrobelichtungen

Belichtungen im Mikromaßstabe mit spektroskopischer Verfolgung der Umsetzungen wurden direkt in den Meßküvetten ausgeführt. (Ultrasil; d = 1 cm, Inhalt = 3–4 ml).

Zur Einstrahlung diente eine optische Anordnung +), bestehend aus der über einen Spannungskonstanthalter betriebenen Lichtquelle (Hg-Hochdruckbrenner PHILIPS HP 125 W), einem Doppelkondensor (Glas; f = 10 cm; Öffnung 75 mm) und einer Plankonvexlinse (Glas; f = 13 cm; Öffnung 92 mm). Kühlung des Brenners durch Luftkonvection in einem unten und oben geöffneten Lampenschacht. Zwischen Lampe und Kondensor war ein Absorptionsfilter für Infrarotstrahlung angebracht.

4. Spektroskopische Messungen

Die spektroskopischen Untersuchungen von Reaktionsprodukten im Sichtbaren erfolgten mit Hilfe eines automatisch registrierenden Spektralphotometers vom modifizierten Typ Beckman DK-2. ++)

Zur Kontrolle und Identifizierung von Fraktogrammen aus der chromatographischen Trennung von Acenaphthylen, Durochinon, cis- und trans-Diacenaphthylen und Durochinon/Acenaphthylenaddukt wurden die Rückstände der eingedampften Eluate in Chloroform aufgenommen und qualitativ im Bereich 27–40 000/cm ohne Kompensation gemessen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-4 in KBr und die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 in $CDCl_3$ unter Verwendung von Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

5. Lösungsmittel

Für Belichtungen wurden die hochgereinigten Lösungsmittel Benzol, Methanol und Dioxan verwendet.

Soweit für Chromatographiezwecke ausstehende Lösungsmittel Anwendung fanden, wurden diese getrocknet und destilliert.

+) Die optische Anordnung wurde von mir übernommen. Die Beschreibung stammt aus der Dissertation von Dr. G. PFUNDT (86).

++) Durch eine Zusatzvorrichtung können die Extinctionswerte mit einem Faktor zwischen 0.5 und 2 multipliziert und so Konzentrationsänderungen simuliert bzw. kompensiert werden. Diese Arbeiten wurden von Herrn Ing. S. PRÜCKL ausgeführt.

Versuche zum Teil A

A 1.20 Allgemeines zum Teil A

Die Versuche zum Teil A wurden in Belichtungsapparaturen aus Jenaerglas oder WGI-Filterglas (gesondert vermerkt) durchgeführt (s. allgemeine Hinweise 2.).

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Phenanthrenchinon, da die nicht umgesetzte Menge Chinon nicht eindeutig bestimmt werden konnte. (Bei den beschriebenen Reaktionen entstehen wechselnde Mengen Phenanthrenhydrochinon, die bei der Aufarbeitung unter Luft sofort in Phenanthrenchinon bzw. Phenanthrenchinhydron übergehen.)

A 1.21 Photoxydation von Phenanthrenchinon (I) in Benzol:

2 g gut gemörsertes Phenanthrenchinon (I) in 200 ccm Benzol suspendiert und 14.5 Stdn. unter O_2 belichtet. Nach 6 Stdn. Chinon gelöst, Niederschlagsbildung von Diphensäure. O_2-Aufnahme nach 14.5 Stdn.: 90 % bez. auf 2 Mol Verbrauch.

Unfiltrierten Belichtungsansatz i.V. vom Lösungsmittel befreit. Rückstand, gelbbraun, in Äther aufgenommen, ätherunlöslich: 360 mg Diphensäureanhydrid (II) (16.05 % d. Th., bez. auf eingesetztes Phenanthrenchinon); identifiziert durch IR-Spektrum, Schmp. 217°, Lit.: 217° (7).

Ätherlösung eingedampft, Rückstand mit Chloroform digeriert. Darin unlöslich: 500 mg Diphensäure (III) (20.6 % d. Th., bez. auf eingesetztes Phenanthrenchinon); identifiziert durch IR-Spektrum, Schmp. 228°, Lit.: 228° - 229° (87).

Gelbe Chloroformlösung an Kieselgel (1/2 Std. bei 110° getrocknet) chromatographiert. Mit Aceton konnte ein gelbes Öl erhalten werden, das auf Zusatz von wenig Äther zum Teil kristallisierte: 240 mg Diphensäure (III).

Gesamtmenge isoliertes Anhydrid: 360 mg (16.8 %)
" " Säure : 740 mg (31.7 %)

Ein zweiter Versuch ergab:
Anhydrid: 18.2 %
Säure : 36.0 %

Bei einem dritten Versuch wurden 2 g Phenanthrenchinon unter denselben Bedingungen wie oben in 160 ccm Benzol belichtet.

Isoliertes Anhydrid: 14.5 %
Säure : 28.6 %

Die gaschromatographische Prüfung des abdestillierten Benzols aus mehreren Versuchsansätzen ergab das Vorliegen von Spuren Diphenyl.

A 1.221 Belichtung von Phenanthrenchinon in wassergesättigtem Benzol unter Argon:

1 g Phenanthrenchinon (I) wurde in 400 ccm wassergesättigtem Benzol suspendiert und 11 Stdn. belichtet. Die klare, rotbraune Lösung wurde i.V. eingedampft und der Rückstand in wenig Äther aufgenommen. Äther-unlöslicher Anteil UV-spektroskopisch geprüft, eindeutig Phenanthrenchinon (300 mg).

Die Ätherlösung zeigte im UV die Charakteristika eines Phenanthrenchinhydrons. Die eingedampfte Ätherlösung wurde zur weiteren Prüfung auf Diphensäure in 2n NaOH aufgenommen, wobei zunächst Grün- dann Braunfärbung auftrat. Ein grünschwarzer Niederschlag wurde abfiltriert, der sich an der Luft rotbraun färbte (Chinhydron→Phenanthrenchinon), Schmp. 208°. Die braune, alkalische Lösung wurde beim Ansäuern ebenfalls gelb. Es fiel kein Niederschlag von Diphensäure.

A 1.222 Photoxydation von Acenaphthenchinon in Benzol:

1.8 g (6×10^{-3} Mol) Acenaphthenchinon (IV), in 100 ccm Benzol suspendiert, wurden 30 Stdn. unter O_2 belichtet. 1.2 g unumgesetztes Chinon wurden abfiltriert.

Nach Abdestillieren des Benzols verblieben 450 mg einer zum Teil kristallisierten braunen Schmiere. Digerieren mit Chloroform führte zu 130 mg hellbraunen Kristallen. Mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol ergab farblose Nadeln, Schmp. 248–250°, Sublp 170°. Nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum Naphthalsäureanhydrid. Aus der Chloroformlösung konnten weitere 100 mg Anhydrid isoliert werden. Die restliche Mutterlauge enthielt nur braune Schmieren. Ausbeute an Naphthalsäureanhydrid: 230 mg (33.3 % d. Th.).

Bei einer zweiten Belichtung wurden 0.9 g Acenaphthenchinon in 200 ccm Benzol suspendiert und 22 Stdn. unter O_2 belichtet, wobei sich 0.2 g Chinon umsetzten. Es ließen sich 80 mg (34.8 % d. Th.) Naphthalsäureanhydrid isolieren.

A 1.31 Photoxydation von Benzil in Benzol:

2 g (0.01 Mol) Benzil (VI) in 200 ccm Benzol gelöst und unter O_2 (Sauerstoffaufnahme ungenau) 15 Stdn. belichtet. Reaktionslösung eingedampft (RT/20 Torr), Rückstand gelb, kristallin, an sauer aktiviertem Kieselgel (25 Min. bei 125° getrocknet) in Benzol chromatographiert.

1. Fraktion : 370 mg Benzil.
2. Fraktion : 637 mg farbloses Öl, erstarrt beim Abkühlen auf -10°.
3. Fraktion : 674 mg Benzoesäure, nach IR-Spektrum geringfügig mit einem Ester verunreinigt.
4. Fraktion : 408 mg reine Benzoesäure, Schmp. 121°, Lit.: 122.4° (136).

Eine braune Kopfzone wurde nicht eluiert.

Die Kristalle der Fraktion 1 sind in kaltem Wasser und Äther unlöslich. Umkristallisieren aus Petroläther (40-60°) und Äthanol/Äther führte zu farblosen Prismen vom Schmp.: 67°. Verseifung mit 2n ätha-nolischer KOH ergab nach dem Ansäuern der Verseifungslösung und Ausschütteln mit Äther Benzoesäure, die stark phenolisch roch.
Nach IR-Spektrum mit Benzoesäurephenylester (VIII) identisch.

$C_{13}H_{10}O_2$ (198.2)	Ber.:	C	78.79	H	5.05	O 16.16
	Gef.:		78.85		5.00	—
			79.02		5.22	16.19

Molgew.: 187 (Campher, Rast)

Durch Chromatographie ermittelte Ausbeute:

Benzoesäurephenylester: 0.64 g (20.8 % d. Th.)
Benzoesäure : 1.08 g (57.1 % d. Th.)

Ausbeutebestimmung durch Titration:

1. Versuch: 0.3037 g eingedampfter Belichtungsextrakt in Äthanol gelöst und sofort mit 0.5n KOH titriert.
Verbrauch: 2.84 ccm = 0.173 g Benzoesäure (56.9 %)

2. Versuch: 0.3037 g eingedampfter Belichtungsextrakt in 0.5n KOH (äthan.) auf dem Wasserbad 1 Std.. am Rückfluß gekocht, Überschuß an KOH zurücktitriert.
Verbrauch: 4.88 ccm. Hierin ist ein Verbrauch von 2.84 ccm für 56.9 % Benzoesäure enthalten; die Differenz von 2.04 ccm entspricht der durch Verseifung entstandenen Mengen Phenol und Benzoesäure zu gleichen Teilen.
1.02 ccm = 0.062 g Benzoes. = 0.1006 g Ester (33.1 %).

Unter der Voraussetzung, daß keine weiteren sauren Reaktionsprodukte im Belichtungsextrakt vorgelegen haben, sollte dieser demnach aus 56.9 % Säure und 33.1 % Ester bestehen.

Wiederholung der Titration ergab: 59.01 % Benzoesäure und 35.68 % Ester.

A 1.32 Photoxydation von Anisil in Benzol:

2.7 g (0.01 Mol) Anisil (IX) in 200 ccm Benzol gelöst und unter O_2 8 Stdn. belichtet (O_2-Aufnahme: 591 ml, 2. Versuch: 628 ml). Nach Abdestillieren des Benzols (RT/20 Torr) verblieben 3.03 g eines halbkristallinen, gelben Rückstandes. Umkristallisieren aus Benzol führte zu 1.38 g (46 % d.Th., bez. auf einges. Anisil) farblosen Kristallen vom Schmp. 183-184°, Lit.: 184-185° ( ). Nach Analyse und IR-Spektrum handelte es sich um Anissäure (X).

$C_8H_8O_3$ (152.1) Ber.: C 63.15 H 5.30
Gef.: 63.07 5.55

Die gelbe, benzolische Lösung wurde an sauer aktiviertem Kieselgel (25 Min. bei 125° getrocknet) chromatographiert.

1. Zone (gelb) : 320 mg Anisil
2. Zone (farblos) : 230 mg farblose Kristalle, Schmp. 70-72°
3. Zone (schwach gelb): 80 mg farblose Kristalle, Schmp. 68-72°
4. Zone (gelb) : 130 mg schwach gelbe Kristalle, Schmp. 61°
5. Zone (orange) : 200 mg orangefarbene Schmiere

Die Kristalle von Zone 2 - 4 wurden vereinigt und aus Ligroin (40 - 60°) umkristallisiert. Sie schmolzen bei 73°. Nach IR-Spektrum und Analyse handelt es sich um Anissäurephenylester (XI), Beilstein: 75-76°.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber.: C 73.66 H 5.30
Gef.: 73.56 5.02 (S-99)

Ausbeute Anissäure: 1.38 g (51.7 % d. Th.)
" Ester : 0.44 g (10.9 % d. Th.)

A 1.33 Photoxydation von Benzil in Toluol:

2 g (0.01 Mol) Benzil (VI) wurden in 200 ccm Toluol 8 Stdn. unter O_2 belichtet. Nach Abdestillieren des Toluols (RT/20 Torr) verblieben 3.5 g gelbe Kristalle, die - aus Ligroin umkristallisiert - farblos waren und bei 121° schmolzen. Ausbeute: 2 g Benzoesäure (86.2 % d. Th., bez. auf eingesetztes Benzil), identifiziert durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum.

Die Mutterlauge enthielt nur hellbraune Schmieren, aus denen keine weiteren kristallinen Produkte isoliert werden konnten.

A 1.34 Photoxydation von Benzil in p-Xylol:

2 g (0.01 Mol) Benzil (VI) wurden in 200 ccm p-Xylol 7 Stdn. unter O_2 belichtet. Der Belichtungsrückstand war nach dem Abdestillieren des Xylols (40°/20 Torr) schwarzbraun und klebrig. Durch intensives Kochen mit Aktivkohle/Ligroin (40-60°) ließen sich daraus 2.4 g gelbe Kristalle beim Abkühlen gewinnen. Weiteres Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle führte zu 2.21 g farbloser Nadeln vom Schmp.: 121°. Nach dem IR-Spektrum handelt es sich um Benzoesäure. Ausbeute: 95.2 % d. Th., bez. auf eingesetztes Benzil.

A 1.35 Photoxydation von Anisil in Nitrobenzol:

Eine Lösung von 2.7 g (0.01 Mol) Anisil (IX) in 200 ccm dest. Nitrobenzol wurden 15 Stdn. unter O_2 belichtet. Das bei 120°/20 Torr abdestillierte Nitrobenzol ging stark gelb gefärbt über. Der dunkelbraune Belichtungsrückstand wurde in Äther aufgenommen, wobei 800 mg dunkelbraune Kristalle ungelöst zurückblieben. Umkristallisieren aus Wasser lieferte 0.242 g Anissäure, Schmp. 184°. Aus der wässrigen Mutterlauge konnten keine weiteren kristallinen Produkte isoliert werden.

Die gelbrote Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand, 456 mg schwach gelb gefärbte Nadeln, aus Wasser umkristallisiert. Die resultierenden farblosen Kristalle ergaben keine Schmelzpunktsdepression mit Anissäure.

Gesamtausbeute an Säure: 700 mg (23.02 % d. Th., bez. auf eingesetztes Anisil)

A 1.36 Photoxydation von Anisil in Anisol:

Eine Lösung von 2.7 g (0.01 Mol) Anisil (IX) in 200 ccm Anisol wurden 8 Stdn. unter O_2 belichtet. Nach Abdestillieren des Anisols blieben rotbraune Kristalle zurück, die mit wenig Äther digeriert und aus Benzol umkristallisiert wurden. 1.85 g farblose Kristalle, Schmp. 184° (nach IR-Spektrum Anissäure).

Der eingedampfte Ätherextrakt wurde in Benzol aufgenommen und an sauer aktiviertem Kieselgel (25 Min. bei 125° getrocknet) chromatographiert. Benzolunlösliches: 348 mg, Schmp. 184° (Anissäure).

1. Zone: Spur Diphenyl (IR-spektroskopisch identifiziert)
2. Zone: schwach gelb gefärbt, 250 mg gelbe Kristalle, Schmp. 75-95° (Nach IR-Spektrum Anisil, mit etwas Ester verunreinigt.)
3. Zone: rot, nicht eluierbar mit Benzol, verworfen

Gesamtausbeute an Anissäure: 2.29 g (83.2 % d.Th.)

A 1.37 Photoxydation von Benzil in Benzol unter Zusatz von Dibenzoylperoxyd:

0.5 g Benzil und 2 g Dibenzoylperoxyd in 200 ccm Benzol gelöst, wurden 11 Stdn. unter O_2 belichtet.

Nach Abziehen des Benzols (RT/20 Torr) wurde der erhaltene Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und an Kieselgel (25 Min. bei 125° getrocknet) chromatographiert.

1. u. 2. Fraktion: 1.6 g Peroxyd, nach IR-spektroskopischen Befunden mit etwas Ester verunreinigt.

3. Fraktion : 0.28 g Benzoesäure, geringfügig mit Peroxyd verunreinigt (Ausbeute = 47.4 % d. Th., bez. auf einges. Benzil).

A 2.21 Darstellung von 10-Hydroxy-9-keto-10-o-methyl-9,10-dihydrophenanthren, o-Xyloladdukt (XII): +)

4 g Phenanthrenchinon in 80 ccm o-Xylol und 120 ccm Benzol suspendiert, wurden 6 Stdn. durch WGI-Filterglas ohne Ausschluß von Sauerstoff belichtet. Nach Abdestillieren des Benzols und überschüssigen Xylols (RT/20 Torr) blieb ein rotbraunes Öl zurück, das beim Abkühlen nach Zugabe von wenig Methanol erstarrte. Umkristallisieren des Rohproduktes aus Äthanol/Aktivkohle unter Lichtausschluß ergaben 2.46 g (41 % d. Th., bez. auf eingesetztes Phenanthrenchinon) farblose Plättchen, Schmp.: 154.5°, Lit.: 148-149° (6)

$C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Ber.: C 84.05 H 5.77
Gef.: 84.07 5.81

Ketonzahl: 81 % bez. auf 1 C=O-Gruppe
Charakteristische IR-Banden: 3485/cm (OH); 1690/cm (arom.Keton)
UV-Spektrum: ν_{max} = 30 500/cm; ε = 3175

NMR-Spektrum: 1 Proton = 4.05 ppm (OH); 2 Protonen = 3.08 ppm (CH_2)
3 Protonen = 1.92 ppm (CH_3)

A 2.22 Darstellung von 10-Hydroxy-9-keto-10-p-methylbenzyl-9,10-dihydrophenanthren, p-Xyloladdukt:

Die Darstellung des p-Xyloladduktes erfolgte in einer Apparatur aus Solidexglas, die Aufarbeitung in der für das o-Xyloladdukt beschriebenen Weise. Farblose Kristalle vom Schmp.: 129-130° (aus Äthanol) (28 % d. Th., bez. auf eingesetztes Phenanthrenchinon).

+) Dieser Versuch wurde gemeinsam mit Herrn Dr. G. PFUNDT durchgeführt.

$C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Ber.: C 84.05 H 5.77
Gef.: 83.88 5.70

Charakteristische IR-Banden: 3470/cm (OH); 1680/cm (arom. Keton)
UV-Spektrum: ν_{max} = 30 600/cm; ε = 2850

NMR-Spektrum: 1 Proton = 4.00 ppm (OH); 2 Protonen = 2.98 ppm (CH_2)
3 Protonen = 2.25 ppm (CH_3)

A 2.31 10-Acetoxy-9-keto-10-o-methylbenzyl-9,10-dihydrophenanthren:

Die auf -10° gekühlte Lösung von 0.96 gXII in 8 ccm Dimethylanilin wurde mit einer gekühlten Mischung von 3.2 ccm Acetylchlorid und 2 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die Lösung 24 Stdn. auf $40-50^{\circ}$ erwärmt, anschließend Eisstücke zugegeben, mit 20-proz. H_2SO_4 neutralisiert und ausgeäthert. Nach Schütteln der Ätherphase mit Aktivkohle und Trocknen über Na_2SO_4 verblieb beim Abdunsten des Äthers ein zähflüssiger Rückstand, der beim Anreiben mit Tetrachlorkohlenstoff 1 g (90 %) XXXIII lieferte. Farblose Plättchen, Schmp. $102-103^{\circ}$.

$C_{24}H_{20}O_3$ (356.4) Ber.: C 80.88 H 5.66
Gef.: 80.85 5.84

Molgew.: 333 (ebull. in Benzol)
Charakteristische IR-Banden: 1745/cm (Estercarbonyl); 1995/cm (arom. Keton)
UV-Spektrum: ν_{max} = 30 400/cm; ε = 3550

A 2.32 9,10-Dihydroxy-9-o-methylbenzyl-10-phenyl-9,10-dihydrophenanthren:[+)]

Eine Suspension von 0.7 g (XII) in 5 ccm Äther wurde unter Umschütteln tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid versetzt, wobei das Addukt in Lösung ging. Nach Zugabe von wässriger NH_4Cl-Lösung wurde die Ätherphase abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedunstet. Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol lieferte 0.7 g (80 % d. Th.), farblose Nadeln, Schmp. $153-154^{\circ}$.

$C_{28}H_{24}O_2$ (392.5) Ber.: C 85.68 H 6.16 akt. H. 0.51
Gef.: 85.48 6.06 0.51

[+)] Dieser Versuch wurde von Dr. G. PFUNDT (86) durchgeführt.

A 2.33 10-Acetoxy-9-hydroxy-10-o-methylbenzyl-9-phenyl-9,10-dihydro-phenanthren:[+)]

XXXV wurde - wie für 2.31 beschrieben - acetyliert. Umkristallisieren aus Ligroin lieferte farblose Kristalle, die sich bei ca. 150° zu zersetzen beginnen. Bei weiterem Erhitzen tritt ab 160° Essigsäure aus (Geruch, Rotfärbung von Indikatorpapier).

$C_{30}H_{26}O_2$ (434.5)	Ber.:	C	82.92	H 6.03
Monoacetat	Gef.:		83.18	6.06

Im IR-Spektrum tritt eine OH-Bande auf.

A 2.41 Photoxydation von XII:

Nach 15.5-stdg. Belichtung von 2g XII in 150 ccm Benzol unter O_2 konnten 180 mg schwach gelb gefärbte Kristalle abfiltriert werden, die nach IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt aus Diphensäure bestanden.

Das Filtrat wurde eingedampft (RT/20 Torr) und der gelbe, kristalline Rückstand in Äther aufgenommen. Eindampfen der Ätherlösung und Digerieren des Rückstandes mit Chloroform ergaben 340 mg Diphensäure, Schmp. 215 - 220°. Die Chloroformlösung enthielt 500 mg eines rotbraunen Öls, das nicht identifziert werden konnte.

Gesamtmenge Diphensäure: 520 mg (33.7 % d. Th.)

A 2.42 Versuch einer Oxydation von XII mit Perjodsäure:

Zu einer Lösung von 0.318 g XII in 25 ccm Dioxan wurden 0.255 g Orthoperjodsäure, in 10 ccm Wasser, zugetropft. Nach 15.5 Stdn. und Erwärmen auf 70° war keine Reaktion zu bemerken. Das Dioxan wurde abgezogen, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt und der gelbe, wasserunlösliche Anteil mit Äther digeriert. (WässrigeLösung enthielt jodhaltige, anorganische Produkte, verworfen). 101 mg schwach gelb gefärbte Kristalle (Zers. 150-190°) blieben in Äther ungelöst. (Nach IR-Spektrum stark verunreinigtes Ausgangsprodukt). - Die Ätherlösung wurde eingedampft, der Rückstand enthielt 126 mg o-Xyloladdukt XII, Schmp. 140°.

[+)] Dieser Versuch wurde von Dr. G. PFUNDT (86) durchgeführt.

A 2.43 Versuch einer Oxydation von XII mit PbO_2:

Eine Spatelspitze von XII wurde in Benzol gelöst. Nach Zusatz von 2 Spatelspitzen PbO_2 (aktiviert und an Bimsgrieß 1 : 3 absorbiert) wurde 1 Std. unter leichtem Erwärmen geschüttelt, dann die Lösung filtriert und eingedunstet. Sie enthielt unverändertes Ausgangsprodukt.

A 2.44 Peressigsäureoxydation von XII, Darstellung von XXXIX :

2 g XII, in 15 ccm 40-proz. Peressigsäure suspendiert, wurden 2 Stdn. auf 50° erwärmt und nach dem Lösen weitere 12 Stdn. bei 25° belassen. Das ausgefallene rohe XXXIX wurde abgesaugt, mit Cyclohexan gewaschen und anschließend getrocknet: 765 mg (36.5 % d. Th.) farblose Prismen, Schmp.: 203-204° (aus Benzol).

Die Substanz zeigt keine Enolreaktion mit Eisen-III-chlorid/Äthanol. Sie ist löslich in: 2n NaOH, Äthanol, Aceton, Dimethylsulfoxyd; schwer löslich in: Eisessig, Dioxan, Chloroform, Benzol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

$C_{22}H_{18}O_3$ (330.4)	Ber.:	C	79.98	H	5.49	O 14.53
	Gef.:		79.51		5.34	14.90

Molgew.: 318 (Campher, Rast)

Ketonzahl für 1 C=O: Ber.: 8.48 Gef.: 8.95

Die Titration mit n/20 KOH deutet auf zwei titrierfähige Gruppen.

IR-Spektrum: breite Bande 3000-3450/cm (OH, ass.); breite Carbonyl-Bande 1680-1690/cm.

UV-Spektrum: ν_{max} = 35.850/cm; ε = 1150 (in Methylenchlorid)

Beim Eindampfen des Filtrates der Reaktionslösung blieb ein braunes Öl zurück, aus dem sich 150 mg Diphensäure isolieren ließen (IR-Spektrum, Mischschmp.).

Bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels auf XII steigt die Ausbeute an Diphensäure auf Kosten der Ausbeute von XXXIX.

A 3.30 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Photoaddukten aus Phenanthrenchinon und α,β-ungesättigten Ketonen

Zu einer Lösung des entsprechenden α,β-ungesättigten Ketons (vorher im Hochvakuum destilliert und fraktioniert) wurde fein gemörsertes Phenanthrenchinon (I) zugesetzt und die Suspension in einer WGI-Filterapparatur unter N_2 belichtet. Während der Reaktion löste sich meistens das Chinon, die Belichtungslösung färbte sich dabei dunkelbraun. Danach belichtete ich ungefähr ein Drittel der hierfür benötigten Zeit weiter. Einige Versuche wurden schon vorher abgebrochen, um einen zeitlichen Vergleich mit anderen Versuchen zu haben.

Die Reaktionslösung wurde gegebenenfalls vom unumgesetzten Phenanthrenchinon filtriert, unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 30 ccm eingeengt und an Al_2O_3 (Woelm, neutral) chromatographiert.

Das im UV-Licht blau fluoreszierende Addukt ließ sich aus den ersten Fraktionen gewinnen und konnte durch Umkristallisieren aus Methanol rein erhalten werden.

Andere Reaktionsprodukte, wie Phenanthrenhydrochinon oder Phenanthrenchinhydron wie auch Phenanthrenchinon konnten durch ihre unterschiedlichen RF-Werte (Hydrochinon läuft mit der Lösungsmittelfront, Chinhydron und Phenanthrenchinon haften am Kopf der Säule) gut abgetrennt werden. Von einer quantitativen Ausbeutebestimmung wurde abgesehen.

Die Addukte sind löslich in Benzol, Cyclohexan, Aceton, Chloroform, Äther und Dioxan; in der Hitze löslich in Alkohol, m-Xylol, Eisessig und Petroläther (120°).

Alle Verbindungen reagieren nicht mit Diphenylpikrylhydrazyl. Sie entfärben - bis auf das d-Carvonaddukt - eine wässrige $KMnO_4$-Lösung nicht.

Zusammenfassung der Versuchsansätze:

Keton	Ketonkonz. (Mol)	Chinonkonz. (Mol)	Bel.Zeit (Stdn.)	Adduktausbeute +) g	%	Mol x 10^{-3}
d-Carvon	10^{-2}	10^{-2}	20	0.523	15.2	1.50
Mesityloxyd	4×10^{-2}	2×10^{-2}	22	2.130	36.1	7.00
"	2×10^{-2}	10^{-2}	8	0.600	19.6	2.00
Pulegon	10^{-2}	10^{-2}	11	1.260	35.0	3.40
l-Piperiton	1.3×10^{-2}	10^{-2}	9	0.062	1.7	0.17
	2.6×10^{-2}	10^{-2}	22	0.156	4.3	0.43
	3.9×10^{-2}	10^{-2}	22	0.127	3.5	0.35

Eigenschaften der Addukte

1:1-Addukte an Phenanthrenchinon	Schmp.:	Analyse	1.Max.(UV)	IR. (Nn.)
d-Carvonaddukt $C_{24}H_{21}O_3$ (357.4)	249-250° (MeOH)	Ber.: C 80.64 H 5.92 Gef.: 79.22 6.06 (S-128) 79.63 6.09	27 200/cm ε = 1500 (Methylen-chl.)	4480
Mesityloxydaddukt $C_{20}H_{18}O_3$ (306.3)	150-153° (subl.148°) MeOH/m-Xylol	Ber.: C 78.40 H 5.91 Gef.: 78.60 5.98	27 300/cm ε = 1884 (Bz.)	4409
Pulegonaddukt $C_{25}H_{26}O_3$ (374.5)	160-162° (MeOH)	Ber.: C 80.16 H 6.99 Gef.: 79.49 6.64	27 100/cm ε = 2600 (Cycloh.)	4419
l-Piperitonaddukt $C_{24}H_{24}O_3$ (360.4)	252-254° (sintert bei 248°, MeOH/m-Xyl.)	Ber.: C 79.97 H 6.71 Gef.: 79.66 6.75	27 150/cm ε = 1590 (Chlorof.)	4492

+) Die Ausbeuten beziehen sich auf einges. Phenanthrenchinon. Es wurde unter Luft aufgearbeitet, so daß eine Oxydation von entstandenem Phenanthrenhydrochinon nicht vermieden werden konnte.

A 4.11 Belichtung von Phenanthrenchinon und Uracil in Dioxan:

250 mg Uracil (2.2×10^{-3} Mol) und 400 mg I (2×10^{-3} Mol) in 250 ccm Dioxan suspendiert, wurden durch WGI-Filterglas unter Argon belichtet. Die Reaktionslösung entfärbte sich schnell (Verbrauch von Phenanthrenchinon), nach 10 Stdn. war aber noch ungelöstes Uracil vorhanden, das abfiltriert und nach Identifizierung verworfen wurde. Nach Abdestillieren des überschüssigen Dioxans (HV/0°) verblieb ein schwach orange gefärbter Rückstand (555 mg, Schmp. unscharf). Beim Aufnehmen in trockenem Äther blieben 170 mg Uracil (nach IR-Spektrum) ungelöst.

Die Ätherlösung wurde an sauer aktiviertem Kieselgel (1 Std. bei 110° getrocknet) chromatographiert. Neben einer braunen Kopfzone und wenig Hydrochinon wurden 240 mg (42.1 % d. Th.) orangefarbene Kristalle, Schmp. 104–105° (aus Äther bei tiefer Temparatur) isoliert.

Das Addukt ist sehr hydrolyseempfindlich und bildet in 2n NaOH leicht Phenanthrenchinon.

$C_{18}H_{16}O_4$ (296.3) Ber.: C 72.96 H 5.44
für XVIII
Gef.: 72.25 5.62

IR-Banden: 3370/cm (OH); 1233 u. 1270/cm (=C-O-); 1060 u. 1120/cm (cyclischer Äther, größere Ringe); keine C=O, keine NH.

UV-Spektrum: 27 650/cm, ε = 1391; 29 050/cm, ε = 1245; 30 540/cm, ε = 750.7; 32 400/cm, ε = 7910; 33 650/cm, ε = 8283; in Cyclohexan.

A 4.12 Belichtung von Thymin und Phenanthrenchinon in Dioxan:

Eine Suspension von 252 mg (2×10^{-3} Mol) Thymin und 416 mg (2×10^{-3} Mol) I in 250 ccm Dioxan wurden unter den bei A 4.11 angegebenen Bedingungen belichtet und aufgearbeitet. Es konnte ebenfalls das kristalline Addukt vom Schmp. 104–105° isoliert werden. Das UV-Spektrum bewies die Identität mit dem unter 4.1.1 beschriebenen Produkt.

A 4.13 Photoaddition von Dioxan an Phenanthrenchinon; Darstellung von XVIII:

2 g (10^{-2} Mol) I, in 250 ccm Dioxan suspendiert, wurden 30 Stdn. durch WGI-Filterglas unter Argon belichtet. Die Lösung war bereits nach einer halben Std.. entfärbt.

Der grüngelb fluoreszierende Belichtungsansatz wurde eingedampft, der orange gefärbte Rückstand an Kieselgel/Benzol chromatographiert. Eine im UV-Licht blau fluoreszierende Zone wurde eluiert, die am Kopf der Säule haftenden orange-braunen Produkte wurden nicht extrahiert. Abdestillieren des Benzols ergab 1.38 g (48.6 % d. Th.) schwach orange gefärbte Kristalle (XVIII), Schmp. 105° (aus Isopropyläther), Lit.: 105-106° (96).
Mischschmelzpunkte von XVIII mit Präparaten aus Versuch A 4.11 und 4.12 ohne Depression.

A 5.21 Thermische Darstellung eines 1:1-Adduktes von Triphenylphosphin an Phenanthrenchinon; Darstellung von IXX:

3.12 g (1.5×10^{-2} Mol) I, in 250 ccm Benzol (unter Argon 10 Minuten am Rückfluß gekocht) suspendiert, wurden eine halbe Stunde auf 80° erhitzt, wobei sich das Chinon vollständig löste. Unter einem lebhaften Argonstrom wurden anschließend 4 g (1.5×10^{-2} Mol) Triphenylphosphin in 30 ccm Benzol zugegeben. Nach 5-stdg. Erhitzen auf 80° wurde die Lösung auf 10 ccm eingeengt und unter Sauerstoff- und Lichtausschluß an Al_2O_3 (Woelm, neutral) chromatographiert. Als breite, gelbe Zone trennte sich das Addukt von grünen und braunen Verunreinigungen, die am Kopf der Säule haften blieben. Das gelbe Eluat wurde schonend (RT/20 Torr) eingedampft und der grüngelbe Rückstand aus Hexan umkristallisiert. 2.27 g (31.8 % d. Th.) grüngelbe Prismen, Schmp. 142-152° (Triphenylphosphinoxyd Schmp.: 153-156°; Phenanthrenhydrochinon Schmp. 147-148°).

Nach 3-stdg. Erhitzen auf 80° unter sonst gleichen Bedingungen betrug die Ausbeute 1.99 g (28.4 % d. Th.).

Das Addukt ist in der Hitze löslich in: Dioxan, Hexan, Eisessig und Cyclohexan; schwer löslich in Wasser, 2n HCl, Petroläther; leicht löslich in: Chloroform, Äther und Benzol.

In Methanol zerfällt das Addukt spontan in Triphenylphosphinoxyd und Phenanthrenhydrochinon. Mit 2n NaOH bildet sich Phenanthrenchinhydron.

Das Addukt entfärbt Diphenylpikrylhydrazyl-Lösung nicht. Es fluoresziert nicht im UV-Licht.

$C_{32}H_{23}O_2P$ (470.5)	Ber.:	C	81.69	H	4.93	P 6.58
	Gef.:		79.80		5.22	7.06 (S-148)

Molgew.: 453 (ebull. in Benzol)
IR-Spektrum: 1438/cm, (P-Arom.); Ph-P=O fehlt; 1057 u. 1030/cm (Nr.: 4930) (C-O-P); 724/cm (pentavalenter Phosphor)

UV-Spektrum: γ_{max} = 25 700/cm, ε = 1480 in Benzol
= 26 850/cm, ε = 1576 "
= 30 600/cm, ε = 7550 "

A 5.22 Photochemische Darstellung von IXX:

3 g (1.5×10^{-2} Mol) I und 4 g (1.5×10^{-2} Mol) Triphenylphosphin, in 350 ccm Benzol (O_2-frei) wurden 3 Stdn. durch WGI-Filterglas belichtet. Nach 2 Stdn. war I vollständig gelöst. Beim Einengen der roten Belichtungslösung (RT/20 Torr) fielen 360 mg I aus (IR-Spektrum, Schmp.), die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde - wie für A 5.21 beschrieben - chromatographiert und aufgearbeitet. Es konnten 3.18 g (53.1 % d. Th.) gelbe Kristalle, Zers. 145-155° (aus Hexan) erhalten werden.

IR- und UV-Spektren ergaben die Identität des Adduktes mit demjenigen, das beim thermischen Versuch erhalten wurde.

$C_{32}H_{23}O_2P$ (470.5)	Ber.:	C	81.69	H	4.93	P 6.58
	Gef.:		81.55		5.26	6.11

A 5.3 Hydrolyse von IXX:

In einem offenen Gefäß wurden 1 g IXX mit 10 ccm n/10 äthanolischer KOH versetzt. Die Lösung färbte sich gelb und wurde dann schnell dunkelrot bis rotbraun.

Nach 19-stdg. Stehen an der Luft waren 130 mg grünschwarze Kristalle ausgefallen, die beim Absaugen bereits gelb wurden. Das UV-Spektrum in Benzol zeigte neben Phenanthrenchinon noch Phenanthrenhydrochinon in Spuren.

Die äthanolische Lösung wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Äther abgezogen. 340 mg Triphenylphosphinoxyd, Schmp. 154°.

Die wässrige Phase wurde mit 2n HCl angesäuert und ausgeäthert. Nach Eindampfen der Ätherextrakte verblieb ein gelbes Öl, das allmählich erstarrte. Der feste Rückstand wurde mit Wasser aufgekocht und nach Abkühlen mit Chloroform versetzt. Dabei kristallisierten schwach gelb gefärbte Prismen, Schmp. 210–220°, Sublp. 195°. (Nach IR-Spektrum Diphensäure).

A 5.24 Versuch zur thermischen Darstellung eines 1:1-Adduktes von Triphenylphosphin an Benzil:

Eine Lösung von 3 g Benzil (1.4×10^{-2} Mol) und 4 g Triphenylphosphin (1.5×10^{-2} Mol) in 250 ccm Benzol wurde 5 Stdn. unter Argon und Lichtausschluß am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel auf 10 ccm eingeengt. Durch Chromatographie in Benzol an Al_2O_3 (Woelm, neutral) unter Sauerstoff und Lichtausschluß ließen sich nur die Ausgangskomponenten zurückgewinnen.

Eine Wiederholung dieses Versuches ergab ebenfalls kein Addukt.

Versuche zum Teil B

B 1.10 Allgemeine Bemerkungen

Alle Belichtungen wurden - wenn nicht anders vermerkt - in verschlossenen Solidexglasapparaturen unter Argon durchgeführt. Die Durchmischung erfolgte mittels Magnetrührung.

B 1.11 Belichtungen von Durochinon und 2.4.4-Trimethyl-penten-(1); Darstellung eines 1:1-Adduktes:

Die 11-stdg. Belichtung von 3.2 g (1.6×10^{-1} molar) Durochinon in 120 ccm 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) (Chem. Werke Hüls, G.C. rein) ergab nach dem Abdestillieren des Olefins (RT/20 Torr) (das abdestillierte Olefin war nach gaschromatographischer Analyse unverändert) 5.13 g eines gelben, viskosen Öles, das i.Vak. destillierbar war.

1. Fraktion Sdp.$_{0.1}$: 112–116°	0.97 g	schwach gelbe, klare bewegliche Flüssigkeit
2. Fraktion Sdp.$_{0.1}$: 116–121°	1.48 g	hellgelbes, trübes, honigfarbenes Öl
3. Fraktion Sdp.$_{0.1}$: 121–131°	1.50 g	orangefarbenes, viskoses Öl
Destillationsrückstand:	0.98 g	braunes Öl, kristallisierte nicht auf Zusatz von Petroläther, Äther oder Methanol

Alle Fraktionen stellten nach IR-spektroskopischer Prüfung Gemische dar. Sie wurden vereinigt und bei -80° mit Petroläther behandelt. Hierbei kristallisierten insgesamt 850 mg (15.7 % d. Th.) schwach gelb gefärbte Kristalle, Schmp.: 69–71°. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther bei -80° wurde der Schmp. nicht verändert.

Die schwach gelbe Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, eine wässrige $KMnO_4$-Lösung wird entfärbt.

Dünnschichtchromatogramme in Chloroform und Benzol lassen auf eine einheitliche Substanz schließen.

Charakteristische IR-Banden: 1684/cm, 1665/cm (konj. C=O)
(Nr.: 12220) 1617/cm (konj. C=C)

UV-Spektrum: ν_{max} = 27 400/cm, ε = 83.62 in Methylenchlorid
(Nr.: 6202) 40 000/cm, ε = 14 738 " "

$C_{18}H_{28}O_2$ (276.4) Ber.: C 78.21 H 10.21 O 11.58
Gef.: 77.71 10.20 12.05 (S-477)
77.64 10.31 (Z-131/1a)

Molgew. (Z-131/1a) = 247 (ebulliosk. in Benzol)
(S-477) = 230 (Campher, Rast)

Aus den Petrolämmutterlaugen konnten keine weiteren kristallinen Produkte erhalten werden.
Unumgesetztes Durochinon ließ sich nicht isolieren.

Nach 22-stdg. Belichtung konnten 4.86 g eines viskosen, gelben Öls gewonnen werden. Die HV.-Destillation ergab drei Fraktionen:

1. Fraktion Sdp.$_{0.1}$:	116-121°	0.63 g	gelb, leicht beweglich, klar
2. Fraktion Sdp.$_{0.1}$:	121-130°	0.52 g	braungelb, klar, honigartig
3. Fraktion Sdp.$_{0.1}$:	130-140°	0.79 g	orange, honigartig, trübe
Destillationsrückstand:		2.62 g	dunkelbraunes Öl, das nicht kristallisierte

Aus den drei Fraktionen konnten durch Behandeln mit Petroläther bei -80° insgesamt 0.62 g (11.6 % d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 70° gewonnen werden. (Nach IR-Spektrum identisch mit 1:1-Addukt aus dem ersten Ansatz.)

---

4 g Durochinon (1.6 x 10^{-1} molar) in 150 ccm 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) wurden 50 Stdn. belichtet. Nach Abdestillieren des Olefins (RT/20 Torr) verblieben 6.5 g eines hellbraunen Öles. In wenig Petroläther aufgenommen und auf -80° abgekühlt lieferte 1.15 g halbkristallinen Rückstand, der erneut aus Petroläther bei -80° umkristallisiert wurde. Hellgelbe Prismen, Schmp. 68-70°.

Die Petrolätherlösungen wurden eingedampft, der klebrige, gelbe Rückstand (5.42 g) in Benzol aufgenommen und an Kieselgel/Benzol chromatographiert.

1. Fraktion: 3.67 g braunes Öl, auf Zusatz von Petroläther bei -80° kristallisierten 378 mg 1:1-Addukt, Schmp. 70°.
2. Fraktion: 0.88 g braunes Öl, keine Kristallisation bei tiefer Temperatur und Zugabe von Petroläther.
3. Fraktion: 0.07 g braunes Öl, verworfen.

Gesamtausbeute an 1:1-Addukt: 1.18 g (17.5 % d. Th.)

Aus einem Belichtungsansatz von 3.2 g Durochinon in 120 ccm 2.4.4-Trimethyl-penten-(1), das noch ein Isomeres als Beimischung enthielt, konnte nach Destillation und mehrmaliger Chromatographie ein 1:1-Addukt erhalten werden, dessen IR-Spektrum die kurzwellige C=O-Bande nicht mehr enthielt.

$C_{18}H_{28}O_2$ (276.4) Ber.: C 78.21 H 10.21 O 11.58
Gef.: 78.43 10.22 11.29 (S-362/7a)

Molgew.: 284 (Campher, Rast)

IR-Spektrum: 1672/cm (konj. C=O); 1626/cm (konj. C=C)
(Nr.: 8668)
UV-Spektrum: γ_{max} = 40 100/cm, ε = 10 320 in Methylenchlorid
= 41 000/cm, ε = 7 490 " "

B 1.12 Belichtung des 1:1-Adduktes aus Durochinon und 2.4.4-Trimethyl-penten-(1):

0.66 g Addukt (Schmp. 71°) in 200 ccm 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) wurden 21 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Olefins (RT/20 Torr) verblieben 1.9 g eines gelben, öligen Rückstandes, der auf Zugabe von Petroläther bei -80° nicht kristallisierte. Durch Chromatographie des gelben Öles an Kieselgel/Benzol konnten mehrere ölige Fraktionen erhalten werden. Auf Zusatz von Petroläther und Abkühlen auf tiefe Temperaturen trat keine Kristallisation ein.

B 1.13 Photochemische Darstellung eines 1:2-Adduktes von Durochinon an Vinyläthyläther; Darstellung von 4.9-(oder 4.10-)-Diäthoxy-1.3.6.8-tetramethyl-tricyclo $[6.2.0.0^{3.6}]$ decandion-(2.7):

Nach 5-stdg. Belichtung von 3.2 g (4×10^{-1} molar) Durochinon in 50 ccm Vinyläthyläther (Fluka) war die Lösung braungelb gefärbt. Abziehen des Äthers ergab ein honigartiges, braunes Öl, aus dem sich beim Aufnehmen in Petroläther und Abkühlen (-10°) 746 mg (12.4 % d. Th.) farblose Kristalle abschieden. Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte farblose Prismen, Schmp. 149-151°.

Die Substanz ist löslich in Eisessig, Methanol, Äther, Aceton und Benzol; schwer löslich in Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Eine wässrige $KMnO_4$-Lösung wird nicht entfärbt.

$C_{18}H_{28}O_4$ (308.4) Ber.: C 70.10 H 9.13 O 20.75
Gef.: 69.89 8.97 21.00 (S-213/2)

Molgew.: 307 (Campher, Rast)

Charakteristische IR-Banden: 1692/cm (ges. C=O)
(Nr.: 6496)

UV-Spektrum: ν_{max} = 33 700/cm, ε = 197.5 in Äther
= 41 000/cm, ε = 18 475 " "

Die Petrolätherlösung enthielt noch 4 g braunes Öl, das auch i. HV. nicht destillierte und auf Zusatz von Lösungsmitteln und beim Abkühlen nicht fest wurde. Das IR-Spektrum hat u.a. eine breite OH- und eine C=O-Bande.

B 1.14 Photochemische Darstellung eines 1:1-Adduktes von Durochinon an Vinylacetat; Darstellung von 7-Acetoxy-1.3.4.6-tetramethylbicyclo [4.2.0] octen-dion-(2.5), XXI:

Die 5-stdg. Belichtung einer Lösung von 4.45 g (4 x 10^{-1} molar) Durochinon in 70 ccm Vinylacetat (Schuchardt) ergab nach Abdestillieren des überschüssigen Olefins 1.5 g hellbraunes Öl, das auf Zugabe von Äther zum Teil fest wurde. Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte 1.3 g (19.4 % d. Th.) Addukt, Schmp. 106–108°.

Die Mutterlauge enthielt nach Eindampfen 200 mg braunes Öl, das nicht kristallisierte. Aus der Ätherlösung konnten weitere 3.4 g braunes Öl gewonnen werden, das nicht näher identifiziert werden konnte.

Das Addukt ist löslich in: Methylenchlorid, Chloroform und Benzol; schwer löslich in: Äther, Methanol, Eisessig und Cyclohexan.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber.: C 67.18 H 7.25 O 25.57
Gef.: 67.19 7.32 25.80

Molgew.: 256 (Campher, Rast)

Charakteristische IR-Banden: 1757/cm (Estercarbonyl); 1662—
(Nr.: 6543, 12 437) 1670/cm (konj. C=O, schwach aufgespalten)
1621/cm (konj. C=C)

UV-Spektrum: ν_{max} = 27 000/cm, ε = 81.2 in Methylenchlorid
(Nr.: 6374 a,b) 27 900/cm, ε = 83 " "
39 550/cm, ε = 14 750 " "

NMR-Spektrum: 1.37 ppm 2 CH_3, verschiedene Umgebung
(Nr.: 371) 2.07 ppm 2 CH_3, gleiche Umgebung
2.0 ppm 1 Acetyl
2.32 u. 2.42 ppm 1 CH_2
4.98, 5.11, 5.23 ppm 1 CH benachbart CH_2

Die 7-stdg. Belichtung des gleichen Ansatzes unter gleichen Bedingungen führte nur in 12-proz. Ausbeute zum 1:1-Addukt; außerdem wurde in 0.7-proz. Ausbeute (0.06 g) ein 1:2-Addukt, Schmp. 219° erhalten (s. E B 1.15). Durochinon konnte nicht zurückgewonnen werden.

B 1.15 Photochemische Darstellung isomerer 1:2-Addukte von Durochinon an Vinylacetat; Darstellung von 4.9-(oder 4.10-)-Diacetoxy-1.3.6.8-tetramethyl-tricyclo $[6.2.0.0^{3.6}]$ decandion-(2.7),

4.45 g (4×10^{-1} molar) Durochinon in 70 ccm Vinylacetat, wurden 16 Stdn. bei 18° belichtet. Nach Abdestillieren des Vinylacetates verblieben 8.64 g eines dunkelbraunen, zähen Öles, aus dem sich auf Zusatz von 40 ccm Äther 690 mg farblose Kristalle, Schmp. 147-190°, abschieden. Beim Digerieren der Kristalle mit heißem Tetrachlorkohlenstoff blieben 200 mg einer farblosen Substanz zurück, Schmp. 220°, Sublp. 150°. Eine wässrige $KMnO_4$-Lösung wird nicht entfärbt.

Das Addukt ist leicht löslich in: Chloroform und Methylenchlorid; schwer löslich in: Dioxan, Cyclohexan, Methanol, Eisessig und Äther.

$C_{18}H_{24}O_6$ (336.4)	Ber.:	C 64.26	H 7.19	O 28.54		
	Gef.:	64.38	7.06	28.56	Z-100/2	
		64.47	7.17	2.59	S-216/1	

Charakteristische IR-Banden: 1747/cm (Estercarbonyl); 1695/cm (unkonj.
(Nr.: 12 519)

UV-Spektrum: ν_{max} = 32 100/cm, ϵ = 67.5 in Methylenchlorid
(Nr.: 6552)

NMR-Spektrum: 1.32 ppm u. 1.47 ppm 2 x 2 paarweise äquiv. CH_3
(Nr.: 380) 2.03 ppm 2 Acetylgruppen
2.2-2.8 ppm 2 CH_2-Gruppen
5 - 5.25ppm 2 CH-Gruppen

Aus der Tetrachlorkohlenstofflösung kristallisierte ein weiteres farbloses Addukt, Schmp.-Intervall 144-160°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren veränderte sich der Schmelzpunkt nicht.
Das Addukt entfärbt keine wässrige Permanganatlösung.

$C_{18}H_{24}O_6$ (336.4) Ber.: C 64.26 H 7.19 O 28.54
64.49 7.29 28.44

Molgew.: 337 (Campher, Rast)

Charakteristische IR-Banden: 1750/cm (Estercarbonyl)
(Nr.: 12399) 1688/cm (schwach aufgesp. unkonj. C=O)

Beim Abkühlen der Ätherlösung, aus der bei Zimmertemperatur die beschriebenen Addukte erhalten wurden, ließen sich durch Abkühlen auf -50° weitere 1.19 g farblose Nadeln, Schmp. 102-107°, isolieren. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äther bei tiefer Temperatur oder aus Cyclohexan erhöht sich der Schmp. auf 116°.

Das Addukt ist löslich in: Methanol, Aceton, Chloroform und Eisessig; schwer löslich in: Dioxan, Äther, Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthanol.

Wässrige $KMnO_4$-Lösung wird entfärbt.

$C_{18}H_{24}O_6$ (336.4) Ber.: C 64.26 H 7.19 O 28.54
Gef.: 64.43 7.39 — (Z-129/3 a)

Charakteristische IR-Banden: 1740-1755/cm (Estercarbonyl)
(Nr.: 12 325) 1700/cm (unkonj. C=O)

UV-Spektrum: ν_{max} = 32 500/cm, ε = 68.8 in Methylenchlorid
(Nr.: 6305)

Gesamtausbeute der isomeren 1:2-Addukte: 1.88 g (20.6 % d. Th.)

Die eingedampfte Ätherlösung enthielt 6.7 g eines stechend riechenden Öls, das nicht kristallisierte. Durochinon war durch Sublimation nicht abzutrennen.

Eine 12-stdg. Belichtung von 3.2 g Durochinon in 50 ccm Vinylacetat unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben ergab 760 mg des Isomerengemisches vom Schmp. 144-160°, ein Rest schmolz bei 205°. Beim Abkühlen der Ätherlösung wurden außerdem 580 mg Addukt vom Schmp. 112° erhalten. Gesamtausbeute: 1.34 g (20.45 % d. Th.)

B 1.16 Belichtung von XXI in Vinylacetat:

Die Belichtung von 0.5 g (2 x 10^{-2} molar) XXI in 50 ccm Vinylacetat führte nach 5.5 Stdn. nicht zu einer Entfärbung der Lösung. Nach Abziehen des Olefins ließ sich aus dem öligen, braungelben Rückstand weder Ausgangsprodukt noch kristallines Durochinon isolieren. Die Extraktion mit Äther ergab 310 mg eines braunen, nicht kristallisierenden Öles. Beim Behandeln mit heißem Dioxan blieben 1.6 g eines farblosen Öles ungelöst (IR-Spektrum Nr. 12 838, vermutlich polymeres Vinylacetat).

Aus dem eingedampften Dioxanextrakt ließen sich 41 mg (6 % d. Th.) 1:2-Addukt vom Schmp. 162° (Subl. 140°) gewinnen.
IR-Spektrum: 1700/cm (Estercarbonyl)
(Nr.: 12840) 1685 u. 1695/cm (konj. C=O)

B 1.17 Belichtung von Durochinon in Vinylacetat durch eine Filterlösung:

4.8 g Durochinon (1.5 x 10^{-1} molar), in 200 ccm Vinylacetat gelöst, wurden 25 Stdn. durch eine Rappoldt-Filterlösung (s. E allgemeine Hinweise 2.) in einer doppelwandigen Filterschachtapparatur belichtet.

Nach Abziehen des Olefins verblieb ein dickflüssiges, gelbes Öl. Auf Zusatz von Äther und Abkühlen auf −80° erfolgte teilweise Kristallisation (2.15 g gelbe, klebrige Kristalle). Fraktioniertes Umkristallisieren aus Cyclohexan und Dioxan ergab 165 mg (1.69 %) 1:2-Addukt, Schmp.: 220° und 740 mg farbloses Addukt, Schmp.: 144–160°.

Die Ätherlösung wurde eingedampft. Das resultierende zähe Öl kristallisierte nicht; keine Rückgewinnung von Durochinon.

B 1.18 Photoadditionsversuche von Durochinon an Äthylen, Cyclohexen, Trichloräthylen, Cumarin und Norbornadien:

Eine Lösung von 1.6 g Durochinon in 200 ccm Benzol wurde kalt mit Äthylengas gesättigt. Während der nachfolgenden Belichtung perlte ununterbrochen ein kräftiger Äthylengasstrom durch die Lösung. Nach 24 Stdn. wurde das Benzol an einer Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Destillationsrückstand enthielt 1.58 g kristallines Durochinon.

1.6 g Durochinon, in 30 ccm (24.22 g) Cyclohexen (BASF), wurden 22 Stdn. belichtet. Die Destillation der braunen Reaktionslösung ergab unverändertes Cyclohexen (Brechungsindex). Umkristallisieren des braunen, öligen Rückstandes aus Petroläther bei -10° führte zu 1.56 g Durochinon (UV-spektroskopisch identifiziert). Die Mutterlauge enthielt braune Schmieren.

Eine Lösung von 3.2 g Durochinon in 100 ccm Trichloräthylen (Merck) war nach 24-stdg. Belichtung noch nicht entfärbt. Der nach dem Abdestillieren des Olefins resultierende gelbe Rückstand roch stark nach Chlor. Er wurde aus Petroläther bei -10° umkristallisiert. Rückgewonnenes Durochinon: 3.15 g (UV-spektroskopisch geprüft).

Nach 43-stdg. Belichtung war eine Lösung von 1.6 g Durochinon und 5 g Cumarin (Merck) in 200 ccm Benzol nicht entfärbt. Das Lösungsmittel wurde (RT/20 Torr) abdestilliert, der z. T. kristalline Rückstand in Äther aufgenommen. 2.36 g farblose Kristalle, Schmp. 68°, blieben ungelöst (nach IR-Spektrum = Cumarin). Aus der Ätherlösung kristallisierten beim Abkühlen auf -10° weitere 2.11 g Cumarin aus. Nach dem Verdunsten des restlichen Äthers verblieb ein klebriges Gemisch aus Durochinon und Cumarin, Schmp. $30-50^{\circ}$ (IR-Spektrum: kein Addukt, kein dimeres Cumarin).

3.68 g Norbornadien und 1.97 g Durochinon in 400 ccm Benzol wurden 40 Stdn. durch WGI-Filterglas belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (RT/20 Torr) verblieb ein schmieriger, gelber Rückstand, aus dem auf Zusatz von Petroläther und Abkühlen auf -10° 3.2 g Durochinon auskristallisierten. Die Petrolätherlösung wurde eingedampft, der ölige Rückstand auf Tonteller abgepreßt. Hierbei wurden weitere 327 mg Durochinon zurückgewonnen.

B 1.19 Photoaddition von d-Carvon an Durochinon; Darstellung eines 1:1-Adduktes

Eine Lösung von 1.6 g Durochinon und 3 g d-Carvon (DRAGOCO/Holzm.) wurde in 200 ccm Benzol 53 Stdn. belichtet. Aus der braunen Reaktionslösung verblieb nach Abdestillieren des Benzols ein braunes Öl, das auf Zusatz von Petroläther und Abkühlen auf -10° zum Teil kristallisierte. Absaugen ergab 266 mg (8.6 % d. Th.) schwach gefärbte Kristalle Schmp. $145-148^{\circ}$. Mehrfaches Umkristallisieren aus Cyclohexan ergab hellgelbe Prismen, Schmp. $179-181^{\circ}$.

Das Addukt entfärbt eine wässrige $KMnO_4$-Lösung. Es ist leicht löslich in: Methylenchlorid, Chloroform und Benzol; schwer löslich in: Dioxan, Cyclohexan, Petroläther, Äther und Methanol.
Die Petrolätherlösung enthielt nach dem Eindampfen ein braunes Öl, das nicht kristallisierte. Es wurde nicht weiter untersucht.

$C_{20}H_{26}O_3$ (314.4) Ber.: C 76.30 H 8.33 O 15.23
Gef.: 76.70 8.29 15.52

Molgew.: 316 (Campher, Rast)

Charakteristische IR-Banden: 1670/cm (konj. C=O)
(Nr.: 8149) 1616/cm (konj. C=C)
keine endständige CH_2

UV-Spektrum: γ_{max} = 30 500/cm; ε = 110 in Methylenchlorid
= 26 900/cm
= 42 000/cm; ε = 21 977 " "

B 1.41 Belichtung von Durochinon in 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) in Gegenwart von Benzophenon:

Nach der 16-stdg. Belichtung einer Lösung von 1.6 g Durochinon (5×10^{-2} molar) und 10.8 g Benzophenon (3×10^{-1} molar) in 100 ccm 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) und 100 ccm Benzol war die Lösung nahezu entfärbt. Benzol und Olefin wurden abdestilliert und der ölige Rückstand an Kieselgel/Benzol chromatographiert.

1. Fraktion: 2.29 g (89 % d. Th.) farbloses Öl, das beim Abkühlen in derben Kristallen erstarrte. (Trimethylenoxyd aus Benzophenon und 2.4.4-Trimethyl-penten-(1), XXV)

2. Fraktion: 9.4 g farbloses Öl, das beim Anreiben und Abkühlen fest wird, Schmp. 48° (Benzophenon).

3. Fraktion: 0.16 g gelbes Öl, das beim Abkühlen auf -80° erstarrt, Schmp. 70°. (1:1-Addukt aus Durochinon und 2.4.4-Trimethyl-penten-(1).

4. Fraktion: 0.74 g braunes Öl, keine Kristallisation, verworfen.

Das Trimethylenoxyd aus Fraktion 1 ist sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, es läßt sich nur aus Äthanol bei tiefer Temperatur umkristallisieren.

$C_{21}H_{26}O$ (294.4) Ber.: C 85.66 H 8.90 O 5.43
Gef.: 85.36 9.03 5.15 (S-372/2-1)

Molgew.: 292 (Campher, Rast)

Charakteristische IR-Banden: keine C=O, keine olef. C=C
(Nr.: 8543)

UV-Spektrum: ν_{max} = 37 550/cm, ε = 360 in Äther
(Nr.: 6591) 38 490/cm, ε = 504 " "
39 400/cm, ε = 451 " "
45 000/cm, ε = 14 000 " "

B 1.42 Photoaddition von Benzophenon an 2.4.4-Trimethyl-penten-(1); Darstellung eines Trimethylenoxyds (XXIII):

Nach 45-stdg. Belichtung einer Lösung von 9 g Benzophenon (5×10^{-2} molar) in 70 ccm 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) waren 1.87 g (20.6 % d. Th.) Kristalle ausgefallen. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser ergab farblose Prismen, Schmp. 175-176°. (Nach IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt mit Benzpinakon identisch.) Die braune Mutterlauge roch stechend und wurde verworfen.

Nach Eindampfen der Belichtungslösung (RT/20 Torr) verblieben 11.5 g (79.2 % d. Th.) eines hellgelben, kristallinen Rückstandes, Schmp. 92-100°. Umkristallisieren aus Äthanol lieferte farbloses Addukt, Schmp. 103-107°.

$C_{21}H_{26}O$ (294.4) Ber.: C 85.66 H 8.90 O 5.43
Gef.: 85.64 9.11 —

IR-Spektrum Nr.: 12 215
UV-Spektrum Nr.: 6 592

B 2.11 Photochemische Darstellung isomerer 1:2-Addukte von Durochinon an Styrol; Darstellung von 4.9- (oder 4.10-)-Diphenyl-1.3.6.8-tetramethyl-tricyclo [6.2.0.$0^{3.6}$] decandion-(2.7);

1.6 g Durochinon (5×10^{-2} molar) und 2.08 g dest. Styrol (10^{-1} molar) in 200 ccm Benzol wurden 3.5 Stdn. belichtet. Die entfärbte Lösung enthielt 667 mg eines farblosen Niederschlages. Umkristallisieren aus Cyclohexan ergab 547 mg Addukt, Schmp. 285-286°.

Aus der eingedampften Belichtungslösung konnten weitere 384 mg farblose Prismen, Schmp. 285° (Cyclohexan) erhalten werden.

Das Addukt ist löslich in: Benzol, Äthanol, Aceton; schwer löslich in: Cyclohexan, Benzol und Eisessig. Es entfärbt eine wässrige $KMnO_4$-Lösung nicht.

$C_{26}H_{28}O_2$ (372.5) Ber.: C 83.83 H 7.58 O 8.59
Gef.: 83.89 7.60 8.82 (S-474/1)

Molgew.: 318 (Campher, Rast); 118 (Dimethylsulfoxyd)

IR-Spektrum: 1686/cm (unkonj. C=O) in KBr
(Nr.: 10 167)
UV-Spektrum: ν_{max} = 32 000/cm, ε = 144 in Methylenchlorid
(Nr.: 6191)
(Nr.: 5884) = 37 600/cm, ε = 461 " "
= 38 600/cm, ε = 624 " "

Aus der eingedampften Cyclohexanlösung verblieb ein schwach gelbes Öl, das auf Zusatz von Äther z. T. kristallisierte. Farblose Kristalle abgesaugt, mit Petroläther gewaschen, Umkristallisieren lieferte 543 mg Addukt, Schmp. 157-158°, Sublp. 148° (aus Petroläther).

Die eingedampfte Ätherlösung enthielt ein schwach gefärbtes Öl, das beim Abkühlen auf -10° erstarrte. Es bestand aus weiteren 1.34 g des hochschmelzenden 1:2-Adduktes.

Durochinon wurde nicht zurückerhalten.

Das niedrigschmelzende 1:2-Addukt ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther. Eine wässrige $KMnO_4$-Lösung wird nicht entfärbt.

$C_{26}H_{28}O_2$ (372.5) Ber.: C 83.83 H 7.58 O 8.59
Gef.: 83.41 7.42 9.19

Molgew.: 338 (Campher, Rast)
IR-Spektrum: 1689/cm (unkonj. C=O) in KBr
(Nr.: 10 185)
UV-Spektrum: ν_{max}: 31 700/cm, ε = 128 in Methylenchlorid
37 700/cm, ε = 434 " "
38 500/cm, ε = 572 " "

Ausbeutebilanz: Hochschmelzendes Addukt : 2.27 g (62.7 %)
Niedrigschmelzendes Addukt: 0.54 g (14.7 %)
Gesamtausbeute : 2.81 g (77.4 % d. Th.

B 2.12 Photochemische Darstellung der 1:2-Addukte von trans-ß-Methylstyrol, Anethol und Isosafrol an Durochinon:

Die Belichtung von Durochinon in Gegenwart substituierter Styrole erfolgte im Olefin selbst oder in benzolischer Lösung durch Solidexglas und WGI-Filterglas.

Die farblosen, kristallinen 1:2-Addukte wurden durch Abkühlen der Petrolätherlösung vom öligen Belichtungsrückstand auf -10° in Ausbeuten zwischen 7 und 9 % kristallin erhalten. Die Addukte entfärben eine wässrige $KMnO_4$-Lösung nicht. Eine wesentliche Beeinflussung der Ausbeuten durch Veränderung der Belichtungsbedingungen (Benzol als Lösungsmittel, Glasfilter) konnte nicht festgestellt werden.

Die nach Abtrennen der kristallinen 1:2-Addukte verbleibenden braunen Öle ließen sich nicht in weitere kristalline Komponenten auftrennen.

2:1-Addukt aus trans-ß-Methylstyrol und Durochinon:

Ausbeute: 9 % d. Th.
Löslich in: Methylenchlorid; schwer löslich in: Benzol, Cyclohexan, Dioxan und Eisessig; unlöslich in Petroläther und Methanol.

Schmp. 305-308°

$C_{28}H_{32}O_2$ (400.5) Ber.: C 83.96 H 8.06 O 7.99
Gef.: 84.00 7.93 8.29

IR-Spektrum: 1603/cm (arom. C=C); 1683/cm (unkonj. C=O)
(Nr.: 6186)
UV-Spektrum: ν_{max} = 31 600/cm, ε = 165 in Methylenchlorid
(Nr.: 6335) 37 350/cm, ε = 465 " "
38 200/cm, ε = 640 " "

2:1-Addukt aus Anethol und Durochinon:

Ausbeute: 6.5 % d. Th.

Löslich in: Methylenchlorid, Chloroform und Äther; schwer löslich in: Benzol, Aceton, Dioxan, Methanol, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff.

Schmp. 257-258°

$C_{30}H_{36}O_4$ (460.6) Ber.: C 78.23 H 7.88 O 13.89
Gef.: 78.48 7.79 14.00

Molgew.: 467 (Campher, Rast)

IR-Spektrum: 1605/cm (arom. C=C); 1681/cm (unkonj. C=O)
(Nr.: 7214)

UV-Spektrum: γ_{max} = 31 850/cm, ε = 228 in Chloroform
(Nr.: 4381) 35 150/cm, ε = 2820 " "
36 200/cm, ε = 3500 " "
42 700/cm, ε = 24 800 in CH_2Cl_2

2:1-Addukt aus Isosafrol und Durochinon:

Ausbeute: 8.7 % d. Th.

Leicht löslich in: Methylenchlorid, Chloroform; schwer löslich in: Dioxan, Methanol, Äther, Cyclohexan und Eisessig.

Schmp. 288-290°

$C_{30}H_{32}O_6$ (488.6) Ber.: C 73.75 H 6.60 O 19.65
Gef.: 73.60 6.73 19.91

Molgew.: 491 (Benzol, ebullios.)

IR-Spektrum: 1612/cm (arom. C=C); 1681/cm (unkonj. C=O)
(Nr.: 6445)

UV-Spektrum: γ_{max} = 34 700/cm, ε = 10 400 in Methylenchlorid
31 000/cm, ε = 257 " "
43 200/cm, ε = 11 900 " "

Versuche zum Teil C

C 1.0 Allgemeines für Belichtung und Aufarbeitung

Die Belichtungen wurden mit Acenaphthylen (GFT, rein, Fp: 93°), cis-Cyclobuta-diacenaphthylen (aus Benzol umkristallisiert, Bröckchen, Fp: 230-231°) oder tr-Cyclobuta-diacenaphthylen (aus Benzol umkristallisiert, Nadeln, Fp: 307°) in einer Solidexglasapparatur bzw. WGI-Filterapparatur (s. E 2. Filter, S. 111) durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner oder eine Natriumdampflampe (dies wurde speziell vermerkt). Die Atmosphäre über der Belichtungslösung bestand meistens aus Argon; da bei Versuchen unter Sauerstoff keine Aufnahme registriert werden konnte, wurden die Belichtungen unter Sauerstoff ohne Umlaufpumpe vorgenommen. (s. E 1. S. 110)

Die belichteten Lösungen wurden ggf. filtriert und der Niederschlag nach dem Waschen mit Benzol, Trocknen und Wägen durch seinen Schmelzpunkt als tr-Diacenaphthylen identifiziert.

Das Filtrat befreite ich über einer Vigreuxkolonne unter vermindertem Druck bei 40° vom Lösungsmittel. Gegen Ende der Destillation verflüchtigte sich dabei stets etwas Acenaphthylen, so daß die in den Versuchsansätzen angegebenen Ausbeuten dieser Komponenten etwas zu niedrig sind (50 mg Verlust beim Einengen der Belichtungslösung, ca. 100 mg Verlust beim Abdampfen des Benzols von den Filtraten ohne Benutzung einer Kolonne). Die Ausbeuten an cis- u. tr-Cyclobuta-diacenaphthylen beziehen sich auf eingesetztes Acenaphthylen. Die Dimerisation des Kohlenwasserstoffes verläuft ohne Nebenreaktionen (abgesehen von einer Rückspaltung), so daß sich theoretisch unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Acenaphthylens immer eine Ausbeute von 100 % berechnen würde. Die Bestimmung dieses Kohlenwasserstoffes hängt aber weitgehend von der Aufarbeitung ab (Flüchtigkeit des Acenaphthylens). Aus diesem Grunde und da nicht immer feststand, wieviel Acenaphthylen aus einer Rückspaltung stammte, wurden die Ausbeuten nicht auf umgesetztes Acenaphthylen bezogen.

Der Destillationsrückstand enthielt cis-Dimeres und Acenaphthylen. Durch seine Schwerlöslichkeit in Methanol ließ sich das cis-Dimere gut abtrennen. Es fiel meistens schmelzpunktsrein an und brauchte nicht mehr umkristallisiert zu werden.

Das Acenaphthylen blieb nach dem Eindampfen des Methanol-Filtrates kristallin zurück und wurde nach dem Trocknen und Wägen spektroskopisch identifiziert.

C 1.31 Belichtungen von Acenaphthylen unter Argon durch Glas

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
200 ccm Benzol
7 Stdn. bei 20°C belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 207 mg (6.9 %)
" " cis-Dimere: 220 mg (7.4 %)
427 mg (14.3 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 2.38 g

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. bei 15°C belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 260 mg (8.7 %)
" " cis-Dimere: 311 mg (10.4 %)
571 mg (19.1 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 2.48 g

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
200 ml Benzol
16 Stdn. ohne Temperaturkonstanz belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 443 mg (14.75 %)
" " cis-Dimere: 426 mg (14.2 %)
869 mg (28.95 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 2.19 g

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
200 ml Benzol
24 Stdn. bei 10°C belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 866 mg (28.8 %)
" " cis-Dimere: 335 mg (11.15 %)
1.201 mg (39.5 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 1.8 g

Ansatz: 0.75 g Acenaphthylen 2.5×10^{-2} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. bei 20°C belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 73 mg (9.75 %)
" " cis-Dimere: 30 mg (3.95 %)

Das Acenaphthylen wurde nicht bestimmt.

C 1.32 Belichtungen von Acenaphthylen unter Argon durch WGI-Filter

Ansatz: 4.56 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
300 ml Benzol
30 Stdn. unter Argon bei 18°C belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 475 mg (10.4 %)
" " cis-Dimere: 464 mg (10.2 %)
939 mg (20.6 %)

Das Acenaphthylen wurde nicht bestimmt.

Ansatz: 4.56 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
300 ml Benzol
14 Stdn bei 20°C belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 193 mg (4.2 %)
" " cis-Dimere: 181 mg (3.9 %)
294 mg (8.1 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 3.82 g (etwas verlorengegangen)

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. bei 8°C belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 67 mg (2.2 %)
" " cis-Dimere: 75 mg (2.5 %)
142 mg (4.7 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 2.68 g

C 1.33 Versuch einer thermischen Dimerisation von Acenaphthylen

1 g Acenaphthylen wurde unter Argon bei Lichtausschluß 5 Stdn. in Benzol am Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte das Acenaphthylen bis auf eine geringe Differenz von 50 mg wiedergewonnen werden. Es schmolz unverändert bei 91-93°C.

Cis- oder tr-Dimeres wurde nicht gefunden.

C 1.34 Belichtungen von cis- u. tr-Cyclobuta-diacenaphthylen unter Argon durch Glas

Ansatz: 1.5 g tr-Dimeres (suspendiert, 3×10^{-3} molar)
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C belichtet

Zurückgewonnenes tr-Dimere: 1.15 g
Gefundenes Acenaphthylen : 0.20 g

Ansatz: 1.5 g cis-Dimeres (gelöst, 2.5×10^{-2} molar)
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C belichtet

Zurückgewonnenes cis-Dimere: 1.18 g
Gefundenes Acenaphthylen : 0.20 g

C 1.35 Thermische Spaltversuche von cis- u. tr-Cyclobuta-diacenaphthylen

Jeweils 750 mg cis- u. tr-Dimeres wurden in 100 ml Benzol gelöst bzw. suspendiert und bei Lichtausschluß unter Argon 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit waren beide Lösungen unverändert farblos; cis- u. tr-Dimeres wurden quantitativ nach dem Abdampfen des Benzols zurückgewonnen.

C 1.41 Belichtungen von Acenaphthylen unter O_2 durch Glas

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. bei 20°C belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: —
" " cis-Dimere: 130 mg (4.3 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 2.8 g

Ein Parallelversuch ergab 161 mg cis-Dimeres und ebenfalls kein tr-Diacenaphthylen.
Eine O_2-Aufnahme wurde nicht registriert; Oxydationsprodukte entstanden nicht.

C 1.42 Belichtung von Acenaphthylen unter O_2 durch WGI-Filter

Ansatz: 4.56 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
300 ml Benzol
30 Stdn. bei 20°C belichtet

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: —
" " cis-Dimere: 166 mg (3.64 %)

Das nicht umgesetzte Acenaphthylen wurde nicht bestimmt.

C 1.43 Belichtungen von cis- u. tr-Cyclobuta-diacenaphthylen unter O_2 durch Glas

Ansatz: 1.5 g tr-Diacenaphthylen (suspendiert, 3×10^{-3} molar)
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C belichtet

Zurückgewonnenes tr-Dimere: 1.07 g
Gefundenes Acenaphthylen : 0.34 g

Ansatz: 1.5 g cis-Diacenaphthylen (gelöst, 2.5×10^{-2} molar)
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C belichtet

Zurückgewonnenes cis-Dimere: 0.81 g
Gefunenes Acenaphthylen : 0.65 g

C 1.44 Belichtung von cis-Cyclobuta-diacenaphthylen unter O_2 durch WGI-Filterglas; Vergleich mit Versuchen unter Argon

Der WGI-Filterschacht schirmt die Lichtquelle nur zu den Seiten hin ab. Nach unten kann in die Belichtungslösung das Licht ungefiltert einfallen, wenn die Lichtquelle nicht mit Aluminiumfolie nach unten abgedeckt wird.

Zum Vergleich von Spaltversuchen unter Argon und unter Sauerstoff war die Aluminiumfolie entfernt worden, so daß eine geringfügige Spaltung eintreten konnte, die also nicht auf O_2 zurückgeführt werden darf.

Ansatz: 910 mg cis-Diacenaphthylen (10^{-2} molar)
300 ml Benzol
13.5 Stdn. bei 17°C belichtet unter Sauerstoff

Zurückgewonnenes cis-Dimere: 826 mg
Gefundenes Acenaphthylen : 69 mg (3.8 %) theoretischer Wert: 84 mg

---

Ansatz: 1.22 g cis-Diacenaphthylen (10^{-2} molar)
400 ml Benzol
23 Stdn. bei 20°C belichtet unter Argon

Zurückgewonnenes cis-Dimere: 1.1 g
Gefundenes Acenaphthylen : 90 mg

Ansatz: 455 mg cis-Diacenaphthylen (5×10^{-3} molar)
300 ml Benzol
20 Stdn. bei 20°C unter Argon belichtet

Zurückgewonnenes cis-Dimere: 380 mg
Spektrosk.erm.Acenaphthylen: 60.8 mg

C 1.45 Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf die Dimeren in benzolischer Lösung unter Lichtausschluß

Durch eine benzolische Lösung bzw. Suspension von jeweils 1.5 g Dimeren wurde im Dunkeln 20 Stdn. Sauerstoff durchgeleitet. Danach zeigten die Ansätze keine Spur von Gelbfärbung. Die Dimeren wurden unverändert zurückgewonnen.

C 2.00 Allgemeines für die Aufarbeitung der Versuche zum Kapitel C 2

Die Belichtung von Acenaphthylen bzw. seiner Dimeren erfolgte mit Durochinon (umkristallisiert aus Ligroin, Fp: 111°C).

Das tr-Dimere wurde wie bereits beschrieben (Exp.C 1.0) abgetrennt; der eingedampfte Belichtungsansatz an Kieselgel (15-18 Stdn. bei 120°C getrocknet) chromatographiert. Dabei fielen die Reaktionsprodukte in der angegebenen Reihenfolge an:

1. Zone farblos: cis-Dimeres
2. Zone gelb : Acenaphthylen
3. Zone orange : Durochinon
4. Zone schw. gelb : Addukt

Am Kopf der Säule blieb oft eine breite, braune Zone, die nur schwer abgelöst werden konnte. Sie enthielt braune, amorphe Produkte und Schmieren. Die Menge dieser Produkte stieg bei Belichtungsansätzen, in denen Durochinon absorbieren konnte und es muß sich um Reaktionsprodukte aus Nebenreaktionen von Durochinon handeln. Dimeres Durochinon wurde nicht gefunden.

Wenn bei einer Chromatographie keine gute Trennung der Reaktionsprodukte zu erzielen war, so daß sich z.B. in der Acenaphthylenfraktion noch cis-Dimeres oder in der Durochinonfraktion noch Addukt befand, so konnten cis-Dimeres und Addukt recht gut durch ihre geringe Löslichkeit in Methanol abgetrennt werden.

Zur Kontrolle der erhaltenen Befunde wurden die Eluate eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, und die Lösungen UV-spektroskopisch untersucht. Vorher waren die Rückstände getrocknet und gewogen worden.

Bei der UV-spektroskopischen Prüfung war es ratsam, die Spektren im Gesamtbereich - also bis ca. 40 000/cm - aufzunehmen, da z.B. bei Mischungen zwischen Durochinon und Acenaphthylen geringe Mengen von Durochinon in der hohen Absorption des Acenaphthylens bei 29 500/cm untergehen, während bei 37 250/cm und 38 250/cm der ε-Wert von Acenaphthylen kleiner ist, als der von Durochinon, so daß in diesem Gebiet das Chinon gut erkannt werden kann.

Da Durochinon - ebenso wie Acenaphthylen - sehr flüchtig ist, und beim Eindampfen der Fraktogramme Verluste eintreten, ist die bei den Versuchsansätzen angegebene Durochinonausbeute stets etwas zu niedrig.

Die Ausbeuten wurden - wenn nicht anders vermerkt - auf eingesetztes Acenaphthylen berechnet. Die Gründe hierfür sind die gleichen wie unter C 1.0 angegeben.

C 2.31 Darstellung eines Durochinonadduktes an Acenaphthylen

0.75 g Acenaphthylen (2.5×10^{-2} molar) wurden 7 Stdn. in einer Glasapparatur unter Argon in Gegenwart von 1.6 g Durochinon (5×10^{-2} molar) in 200 ml Benzol belichtet.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über einer Vigreux-kolonne i.Vak. bei 40°C wurde der Destillationsrückstand in ca. 30 ml Methanol aufgenommen, der unlösliche Anteil abgesaugt, mit wenig kaltem Äther gewaschen, getrocknet und gewogen.
(Rohausbeute: 740 mg = 73.6 %(bez. auf umges. Acenaphthylen)
46.8 %(bez. auf einges. Acenaphthylen)

Aus Cyclohexan, CCl_4, Dioxan, Eisessig oder Aceton umkristallisiert, schmolz das Addukt bei 208-209°C.

Es ist gut löslich in: $CHCl_3$, CH_2Cl_2, Benzol u. Dimethylsulfoxyd
schwer löslich in : Äther, Petroläther, Methanol, Essigester, H_2O, 2n-HCl u. 2n NaOH

$KMnO_4$ wird nur sehr langsam entfärbt, Brom in Eisessig nicht.

Analyse: $C_{22}H_{20}O_2$ (316.38)

Ber.	C 83.51	H 6.37	O 10.11
Gef.	C 83.63	H 6.27	O 10.12

Molgewicht in Campher: 324
" ebull" Benzol : 316

IR-Spektrum: Nr. 6466 (KBr); Nr. 8767 ($CHCl_3$)
UV-Spektrum: Nr. 4327a(Bz.); Nr. 4985 (ÄOH)

Zurückgew. Acenaphthylen : 260 mg
" Durochinon : 840 mg

C 2.32 Thermische Versuche zur Bildung und Spaltung des Adduktes

a) Versuch einer thermischen Dimerisierung von Acenaphthylen in Gegenwart von Durochinon

1.5 g Acenaphthylen (10^{-1} molar) und 0.8 g Durochinon (5×10^{-2} molar) wurden in 100 ml Benzol gelöst und 3 Stdn. unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff am Rückfluß gekocht.

Danach war kein tr-Dimeres ausgefallen. Die Lösung wurde i.Vak. bei 40°C eingedampft und der braune Rückstand in 15 ml Methanol aufgenommen. Dabei blieben 60 mg einer grauweißen Substanz zurück, die sich beim Erhitzen auf ca. 300°C braunrot färbte und keinen scharfen Schmelzpunkt hatte. Sie ist unlöslich in Äther, Methanol und Ligroin und löst sich mit olivgrüner Farbe in konz. H_2SO_4.

Nach der Analyse und einer Molekulargewichtsbestimmung in Campher muß es sich um ein polymeres Acenaphthylen handeln.

$MG_{Campher}$: mindestens 1390 (enthält unlöslichen Rückstand)

Analyse $(C_{12}H_8)_9$ = 1370

ber. C 94.5 % H 5.25 %
gef. C 90.3 % H 5.56 %

Die gelbe, methanolische Lösung wurde chromatographiert, wobei 1.23 g Acenaphthylen und 0.6 g Durochinon zurückgewonnen wurden. Eine braune Kopfzone wurde nicht eluiert.

C 2.32 b) Versuch einer thermischen Rückspaltung des Adduktes

Ansatz: 1 g Addukt 3.16×10^{-2} molar
100 ml Benzol
5 Stdn. unter Argon am Rückfluß gekocht

Danach war kein tr-Dimeres ausgefallen. Bei der Chromatographie des Ansatzes konnte kein Durochinon und kein Acenaphthylen nachgewiesen werden. Das Addukt ließ sich nahezu quantitativ eluieren, es wurde durch seinen Schmelzpunkt von 208°C identifiziert.

C 2.33 Präparative photochemische Spaltung des Adduktes

Ansatz: 1 g Addukt 1.59×10^{-2} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. unter Argon bei 18°C durch Glas belichtet

Zurückgewonnenes Addukt: 788 mg (78 % d. eingesetzten Adduktmenge)
Isoliertes Acenaphthylen: 76 mg
" Durochinon : 59 mg

Ansatz: 2.1 g Addukt 3.3×10^{-2} molar
200 ml Benzol
24 Stdn. unter Argon bei 22°C durch Glas belichtet

Zurückgewonnenes Addukt: 1.64 g (78 % d. eingesetzten Adduktmenge)
Isoliertes Acenaphthylen: 0.132 g
" Durochinon : ———

C 2.6 Versuchsergebnisse bei Belichtungen von Acenaphthylen und Durochinon durch Glas unter Argon. Aufarbeitung nach 7, 3 u. 1 Stunde

Aufarbeitung nach 7 Stunden

	3 g Acen. (10^{-1} molar) 0.4 g Dur. (1.2×10^{-2}) 200 ml Benzol	4.5 g Acen. (1.5×10^{-1}) 1.6 g Dur. (5×10^{-2}) 200 ml Benzol	3 g Acen. (10^{-1}) 1.6 g Dur. (5×10^{-2}) 200 ml Benzol		1.5 g Acen. (5×10^{-2}) 1.6 g Dur. (5×10^{-2}) 200 ml Benzol	0.75 g Acen. (2.5×10^{-3}) 1.6 g Dur. (5×10^{-2}) 200 ml Benzol	0.75g Acen (25×10^{-4} 3.2 g Dur. (10^{-1}) 200 ml Benzol
Temperatur	20°	10°	20°	30°			
tr-Dim. (g)	0.63	1.56	0.69	0.89	—	—	—
cis-Dim. (g)	0.21	0.43	0.15	0.22	—	—	—
Addukt (g)	—	1.05	0.77	0.56	0.87	0.74	0.72
Acenaphthylen (g)	1.88	1.24	1.08	1.53	0.42	0.26	?
Duroch. (g)	0.40	0.95	1.12	0.93	0.49	0.84	2.5

Aufarbeitung nach 3 Stunden

Temperatur			10°		10°		
tr-Dim. (g)			0.70		0.18	—	
cis-Dim. (g)			0.22		0.11	0.09	
Addukt (g)			0.49		1.04	0.71	
Acenaph. (g)			1.30		0.32	0.34	
Duroch. (g)			1.17		0.91	0.70	

Aufarbeitung nach 1 Stunde

tr-Dim. (g)						0.03	
cis-Dim. (g)						—	
Addukt (g)						0.64	
Acenaph. (g)						0.22	
Duroch. (g)						1.13	

Die in Klammern angegebenen Werte bedeuten die Molarität der Subst.

C 2.71 Belichtungen von Acenaphthylen und Durochinon unter Argon durch WGI-Filter

a) Anregung von Acenaphthylen

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
0.328 g Durochinon 10^{-2} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. bei 20°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere : 311 mg (10.4 %)
" " cis-Dimere: 127 mg (4.2 %)
Zurückgewonnenes Acenaphthylen + Durochinon: 2.73 g

Der Blindversuch ohne Durochinon ergab:
tr-Dimeres: 137 mg (4.6 %)
cis-Dimeres: 149 mg (4.9 %)

Ansatz: 4.56 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
0.492 g Durochinon 10^{-2} molar
300 ml Benzol
14 Stdn. bei 20°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 1.22 g (26.7 %)
" " cis-Dimere: 0.42 g (9.2 %)
" " Addukt: 0.186 g(19.6 %)

Zurückgewonnenes Durochinon: 0.37 g
" " Acenaphthylen: 2.59 g

Der Blindversuch ohne Durochinon ergab:
tr-Dimeres: 193 mg (4.2 %)
cis-Dimeres: 181 mg (3.9 %)

b) Anregung von Durochinon und Acenaphthylen
(ansteigende Konzentration)

Belichtungsansätze — Ausbeuten

23 Stdn. durch WGI-Filterglas

$c_{Dur.}$ molar (g)	$c_{Acen.}$ molar (mg)	molares Verh. Dur. : Acen.	tr-Dim. (mg)	cis-Dim. (mg)	Addukt (mg)	Dur.(rückgew. (g)
$3x10^{-2}$ 1.97	$2.5x10^{-4}$ 15	120 : 1	—	—	—	1.67
$3x10^{-2}$ 1.97	$5x10^{-4}$ 30	60 : 1	—	8	—	1.65
$3x10^{-2}$ 1.97	10^{-3} 60	30 : 1	48	—	61	1.60
$3x10^{-2}$ 1.97	$3x10^{-3}$ 183	10 : 1	—	—	174	1.43
$3x10^{-2}$ 1.97	$4x10^{-3}$ 243	7.5: 1	4	56	290	1.67
$3x10^{-2}$ 1.97	$5x10^{-3}$ 304	6 : 1	2	27	283	1.43
$5x10^{-2}$ 3.28	" "	10 : 1	—	—	177	3.06
10^{-1} 3.28	$3x10^{-3}$ 92	33 : 1	—	—	166	3.02
10^{-1} 3.28	$5x10^{-3}$ 152	20 : 1	16	—	132	2.9

Außerdem wechselnde Mengen brauner, amorpher Substanzen.

C 2.72 Versuchsergebnisse von Belichtungen in einer doppelwandigen Filterschachtapparatur

1) Vorgeschaltete Filterlösung: 3.28 g Durochinon 5×10^{-2} molar
400 ml Benzol

Reaktionslösung : 6.08 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
400 ml Benzol
7 Stdn. bei 8-10°C

Auch bei zweimaliger Wiederholung dieses Versuches wurde kein dimeres Acenaphthylen gefunden.

2) Vorgeschaltete Filterlösung: 3.28 g Durochinon 5×10^{-2} molar
400 ml Benzol

Reaktionslösung : 6.08 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
3.28 g Durochinon 5×10^{-2} molar
400 ml Benzol
7 Stdn. bei 8-10°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 133 mg
" " cis-Dimere: —
" " Addukt: 26 mg
Zurückgewonnenes Acenaphthylen : 5.4 g
" Durochinon : 2.6 g

---

3) Vorgeschaltete Filterlösung: 400 ml Benzol

Reaktionslösung : 6.08 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
400 ml Benzol
7 Stdn. bei 8-10°C

Isoliertes tr-Dimere: 51 mg
Rückgew. Acenaphthylen: 5.7 g

C 2.8 Belichtung von Acenaphthylen in Gegenwart von Addukt

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
632 mg Addukt 10^{-2} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. unter Argon durch Glas bei 18-20°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 500 mg (16.7 % bez.auf einges. Acenaphthylen)
" " cis-Dimere: 305 mg (10.1 % bez.auf einges. Acenaphthylen)
Zurückgewonnenes Addukt : 432 mg (69.1 % der einges. Adduktmenge)
" Acenaphthylen : 2.18 g
Gefundenes Durochinon : 0.04 g (spektrosk. ermittelt)

C 2.91 Belichtung von Durochinon und den Dimeren unter Argon in der WGI-Filterapparatur

Ansatz: 4.92 g Durochinon 10^{-2} molar
455 mg cis-Diacenaphthylen 5 x 10^{-3} molar
300 ml Benzol
20 Stdn. bei 20-23°C

Zurückgewonnenes cis-Dimere: 218 mg (48 % der einges. Dimerenmenge)
" Durochinon: 4.3 g
Braune Schmieren : 400 mg
Acenaphthylen : —
Addukt : —

Ansatz: 4.92 g Durochinon 10^{-2} molar
455 mg tr-Diacenaphthylen 3 x 10^{-3} molar
300 ml Benzol
20 Stdn. bei 20-23°C

Zurückgewonnenes tr-Dimere: 346 mg (76 % der eingesetzten Dimerenmenge
" Durochinon: 4.2 g
Acenaphthylen : —
Addukt : —
Braune Produkte (Kopfzone) : ca. 360 mg

C 2.92 Versuch einer thermischen Rückspaltung der Dimeren in Gegenwart von Durochinon

757 mg tr-Dimeres wurden in 100 ml Benzol suspendiert und mit 408 mg Durochinon 5 Stdn. am Rückfluß bei Lichtausschluß und unter Argon gekocht.

Nach dieser Zeit wurde das tr-Dimere abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen, (676 mg).

Die Reaktionslösung wurde unter Lichtausschluß i.Vak. eingedampft und der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen. Unlöslich blieben 85 mg farblose Kristalle, bei denen es sich um tr-Diacenaphthylen handelte.

Die Gesamtmenge des zurückgewonnenen tr-Dimeren betrug jetzt 761 mg. Sollten einige mg eventuell gespalten worden sein, so hätten sie durch Chromatographie nicht von Durochinon abgetrennt werden können. Darum wurde darauf verzichtet.

Die zurückgewonnene Menge Durochinon betrug: 356 mg.

---

754 mg cis-Diacenaphthylen und 400 mg Durochinon wurden in 100 ml Benzol gelöst und 5 Stdn. unter Argon und unter Lichtausschluß am Rückfluß gekocht. Die Chromatographie des eingedampften Reaktionsansatzes ergab:

656 mg cis-Dimeres (87 % der einges. Dimerenmenge)
100 mg Durochinon
320 mg braune, amorphe Masse (Kopfzone)
—— Acenaphthylen

C 2.93 Belichtung der Dimeren in Gegenwart von Durochinon unter Argon durch Glas

Ansatz: 1.5 g tr-Diacenaphthylen 3×10^{-3} molar
0.8 g Durochinon 2.5×10^{-2} molar
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C

Zurückgewonnenes tr-Dimere : 1.09 g
Gefundenes Addukt : 0.36 g
" Acenaphthylen : 0.09 g
Zurückgewonnenes Durochinon: 0.51 g

Ansatz: 1.5 g cis-Diacenaphthylen 2.5×10^{-2} molar
0.8 g Durochinon 2.5×10^{-2} molar
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 18°C

Zurückgewonnenes cis-Dimere: 0.33 g
" Durochinon: 0.77 g
Gefundenes tr-Dimere : 0.054 g
" Addukt : 0.33 g
" Acenaphthylen : 0.70 g

C 2.101 Vergleichende Übersicht über die Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei Belichtungen von Acenaphthylen und Durochinon unter Argon, Luft[+)] und Sauerstoff durch Glas

a) Aufarbeitung nach 3 Stdn. (Ansatz: 3 g Acen., 1.6 g Duroch., 200 ml Benzol)

	unter Argon	unter Luft	unter Sauerstoff
tr-Dim. (mg)	703	609	31
cis-Dim. (mg)	223	200	--
Addukt (mg)	494	498	--
Acenaphth.(g)	1.30	1.40	2.7
Durochinon (g)	1.17	1.27	1.45

b) Aufarbeitung nach 7 Stdn. (Ansatz: 3 g Acen., 1.6 g Duroch. 200 ml Benzol)

	unter Argon	unter Luft	unter Sauerstoff
tr-Dim. (mg)	694	810	--
cis-Dim. (mg)	154	140	--
Addukt (mg)	767	740	60
Acenaph. (g)	1.08	0.97	2.95
Durochinon (g)	1.11	1.10	1.40

Eine O_2-Aufnahme konnte bei diesen Versuchen nicht registriert werden.

[+)] Die Belichtung unter Luft wurde ohne Sauerstoffausschluß durchgeführt.

C 2.102 Belichtung von Acenaphthylen und Durochinon unter Sauerstoff in der WGI-Filterapparatur

Ansatz: 4.56 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
492 mg Durochinon 10^{-2} molar
300 ml Benzol
14 Stdn. bei 20°C

Isoliertes cis-Dimere: 41 mg
Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 4.4 g
" Durochinon : 0.451 g

C 2.103 Belichtung der Dimeren in Gegenwart von Durochinon unter Sauerstoff durch Glas

Ansatz: 1.5 g tr-Diacenaphthylen (suspendiert, 3×10^{-3} molar)
0.8 g Durochinon 2.5×10^{-2} molar
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C

Zurückgewonnenes tr-Dimere: 1.24 g
" Durochinon: 0.84 g
Gefundenes Acenaphthylen : 0.22 g

Ansatz: 1.5 g cis-Diacenaphthylen 2.5×10^{-2} molar
0.8 g Durochinon 2.5×10^{-2} molar
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C

Zurückgewonnenes cis-Dimere: 0.78 g
" Durochinon: 0.71 g
Gefundenes Acenaphthylen : 0.63 g

C 2.111 Dimerisation von Acenaphthylen mit Rose Bengale als Sensibilisator in Dioxan als Lösungsmittel

Ansatz: 6.08 g Acenaphthylen 2×10^{-1} molar
100 mg Rose Bengale

200 ml Dioxan (über Triphenyphosphin dest.) rein
12.5 Stdn. unter Argon durch Glas mit einer Natriumdampflampe bei 10°C belichtet

Schon nach 2 Stdn. begann ein feinkristalliner Niederschlag zu fallen, der nach 12,5 Stdn. abfiltriert wurde. Er wurde durch seinen Schmelzpunkt von 320°C als tr-Diacenaphthylen identifiziert.

Die Reaktionslösung wurde i.Vak. eingedampft (40°C) und der Rückstand in ca. 100 ml Methanol aufgenommen. Dabei gingen Rose Bengale und Acenaphthylen in Lösung, die Dimeren blieben zurück. Sie wurden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Benzol voneinander getrennt und durch ihren Schmelzpunkt identifiziert.

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 1.92 g (31.7 % bez. auf einges. Acenaphthylen)
" " cis-Dimere: 0.58 g (9.7 % bez. auf einges. Acenaphthylen)

Die Methanollösung (Acenaphthylen + Rose Bengale) wurde verworfen.

C 2.112 Belichtungen von Acenaphthylen und Durochinon in Methanol durch Glas unter Argon

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
1.6 g Durochinon 5×10^{-2}
200 ml Methanol (p.a. Merck)
7 Stdn. unter Argon bei 25°C

Nach dieser Zeit waren 790 mg einer schwach gelben Substanz ausgefallen, die abfiltriert und durch ihren Schmelzpunkt als 1:1-Addukt identifiziert werden konnte.
Die weitere Aufarbeitung des Belichtungsansatzes geschah wie in (C 2.00) angegeben.

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: ——
" " cis-Dimere: 0.04 g (1 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 1.3 g
" Durochinon : 0.98 g

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
0.4 g Durochinon 1.2×10^{-2} molar
200 ml Methanol (p.a. Merck, rein)
3 Stdn. unter Argon bei 20°C

Der nach 3 Stdn. abfiltrierte Niederschlag bestand aus einem Gemisch von cis- u. tr-Diacenaphthylen.

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 86 mg (2.9 %)
" " cis-Dimere: 96 mg (3.2 %)

C 2.113 Ansatz: 3 g Acenaphthylen (10^{-1} molar)
200 ccm Hexan
7 Stdn. unter Argon durch UV-Grünfilter bei 12° belichtet

Ausbeute cis-Dimeres: 94 mg (3.1 % bez. auf einges. Acenaphthylen)
tr-Dimeres: 33 mg (1.1 % bez. auf einges. Acenaphthylen)
zurückgew. Acenapththylen: 2.89 g

---

24 Stdn. unter Argon durch UV-Grünfilter bei 12° belichtet

Ausbeute cis-Dimeres: 276 mg (9.2 % bez. auf einges. Acenaphthylen)
tr-Dimeres : ---
zurückgew. Acenaphthylen: 2.60 g

Versuche zum Teil C 3

C 3.10 Allgemeines für die Aufarbeitung

Das ausgefallene tr-Dimere wurde ggf. abfiltriert und die Belichtungslösung i.Vak. bei 40°C über einer Vigreuxkolonne vom Lösungsmittel befreit. Beim Digerieren des Rückstandes mit wenig Benzol konnte das restliche tr-Dimere durch seine Schwerlöslichkeit abgetrennt werden. Nach dem Eindampfen der Benzollösung wurde der Rückstand in wenig Cyclohexan aufgenommen und an Kieselgel (10 Stdn. bei 120°C getrocknet) chromatographiert. Die Substanzen isolierten sich in der angegebenen Reihenfolge:

1. Zone: gelb, Acenaphthylen
2. Zone: farblos, cis-Dimeres
3. Zone, mit $CHCl_3$ eluiert: Benzophenon

Nach dem Eindampfen der Fraktionen i.Vak. und Auswägen der Substanzen wurden diese UV-spektroskopisch auf Einheitlichkeit geprüft.

Während die quantitativen Bestimmungen der Dimeren bei dieser Aufarbeitung mit einer Genauigkeit von ± 50 mg festzulegen waren, wurde das Acenaphthylen nicht quantitativ erfaßt. Beim Eindampfen des Belichtungsansatzes und Eindampfen der Chromatographiefraktionen ließ sich nicht vermeiden, daß das Acenaphthylen wegen seiner Flüchtigkeit z.T. verlorenging. Soweit eine quantitative Bestimmung erforderlich war, wurde diese spektroskopisch vorgenommen, indem der Belichtungsansatz definiert verdünnt ~~wurde~~ und die Acenaphthylenkonzentration aus der Absorption um 25 000/cm^{-1} berechnet wurde.

Die Ausbeuten an Dimerisationsprodukt beziehen sich aus den unter C 2.00 angegebenen Gründen auf eingesetztes Acenaphthylen.

C 3.31 Belichtungen von Acenaphthylen und Benzophenon in der Glasapparatur unter Argon

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
0.9 g Benzophenon 2.5×10^{-2} molar
200 ml Benzol
3 Stdn. bei 20°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 439 mg (14.63 % bez.auf einges. Acenaphthylen)
" " cis-Dimere: 320 mg (10.63 % bez.auf einges. Acenaphthylen)
759 mg (25.26 %)

Acenaphthylen und Benzophenon wurden nicht quantitativ eluiert.

Ein Blindversuch ohne Benzophenon ergab:
tr-Dimeres: 120 mg
cis-Dimeres: 146 mg

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
1.8 g Benzophenon 5 x 10^{-2} molar
200 ml Benzol
3 Stdn. bei 20, 30, 40°C

	20°	30°	40°C
tr-Dim.	0.625 g (20.8 %)	1.9 g	1.87 g (62 %)
cis-Dim.	0.353 g (11.7 %)	0.335 g (11.2 %)	0.297 g (9.9 %)
Acenaph.	2.03 g	0.622 g	0.586 g
Benzoph.	1.56 g	nicht eluiert	nicht eluiert

5 Stdn. ohne Temperaturkonstanz

tr-Dim. 1.99 g (66.46 %) bez. auf einges. Acen.
cis-Dim. 0.356 g (11.85 %) " " " "
Acenaph. 0.58 g
Benzoph. 1.72 g

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
1.8 g Benzophenon 5 x 10^{-2} molar
200 ml Benzol
1/2 Std.. bei 20°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 371 mg (12.3 %)
" " cis-Dimere: ——
Rückgewonnenes Acenaphthylen : 2.19 g
Benzophenon wurde nicht quantitativ eluiert.

Aufarbeitung des Ansatzes nach 1 Std..:

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 461 mg (15.3 %)
" " cis-Dimere: 99 mg (3.3 %)
Zurückgewonnenes Acenaphthylen : 2.1 g
" Benzophenon : 1.6 g

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
1.8 g Benzophenon 5 x 10^{-2} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. ohne Temperaturkonstanz

	1.	2.	3.(ca. 15°C)
tr-Dim.	2.01 g (67 %)	2.05 g (68.3 %)	2.17 g (72.3 %)
cis-Dim.	0.35 g (11.6 %)	0.30 g (10 %)	0.18 g (6 %)
Acenaph.	0.62 g	0.64 g	0.56 g
Benzoph.	1.76 g	nicht eluiert	nicht eluiert

10 Stdn. ohne Temperaturkonstanz bei ca. 10°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 2.26 g (75.3 % bez.auf einges. Acenaphthylen,
" " cis-Dimere: —— 95.8 % bez.auf umges. Acenaphthylen)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 0.64 g
" Benzophenon : 1.54 g

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
3.2 g Benzophenon 8.8 x 10^{-2} molar
200 ml Benzol
3 Stdn. bei 20°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 1.24 g (41.1 %)
" " cis-Dimere: 0.27 g (9 %)
1.51 g (50.1 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 0.362 g (etwas verschüttet)
Benzophenon wurde nicht eluiert.

7 Stdn. bei 20°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 2.02 g (67.3 %)
" " cis-Dimere: 0.252 g (8.4 %)
2.27 g (75.7 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 0.703 g
" Benzophenon : 1.12 g

C 3.41 Belichtungen von Acenaphthylen und Benzophenon in der WGI-Filterapparatur unter Argon

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
182 mg Benzophenon 5 $x10^{-3}$ molar
200 ml Benzol
7 Stdn. bei 8°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 108 mg (3.6 %)
" " cis-Dimere: 84 mg (2.8 %)
(6.4 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 2.9 g

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
3.64 g Benzophenon 10^{-1} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. bei 8°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 118 mg (3.9 %)
" " cis-Dimere: 108 mg (3.6 %)
(7.5 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 2.8 g
" Benzophenon : 3.58 g

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
364 mg Benzophenon 10^{-2} molar
200 ml Benzol
7 Stdn. bei 8°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 121 mg (4.03 %)
" " cis-Dimere: 118 mg (3.93 %)
(7.96 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 2.78 g
" Benzophenon : 0.31 g

Bei einem Blindversuch ohne Benzophenon wurden 67 mg tr-Dimeres und 75 mg cis-Dimeres isoliert.

C 3.42 Belichtungen von Acenaphthylen und Benzophenon in einer Doppelschachtbelichtungsapparatur unter Argon

Innerer Lösungsmittelschacht enthielt eine Filterlösung bestehend aus:

3.68 g Benzophenon 5×10^{-2} molar
400 ml Benzol

Äußerer Schacht enthielt Reaktionslösung bestehend aus:

6.04 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
3.6 g Benzophenon 5×10^{-2} molar
400 ml Benzol
7 Stdn. bei 10°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 107 mg (1.8 %)
" " cis-Dimere: 110 mg (1.8 %)

Zurückgewonnenes Acenaphthylen: 5.9 g
" Benzophenon : 3.5 g

Innerer Lösungsmittelschacht enthielt eine Filterlösung bestehend aus:

3.68 g Benzophenon 5×10^{-2} molar
400 ml Benzol

Äußerer Schacht enthielt Reaktionslösung bestehend aus:

6.04 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
400 ml Benzol
7 Stdn. bei 10°C

Gesamtmenge isoliertes tr-Dimere: 51 mg (0.85 %)
" " cis-Dimere: —

Zurückgewonnenes Acenaphthylen : 5.82 g

C 3.51 Belichtung der Dimeren in Gegenwart von Benzophenon unter Argon durch Glas

Ansatz: 1.5 g cis-Diacenaphthylen (2.5×10^{-2} molar)
1.8 g Benzophenon (5×10^{-2} molar)
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C

Rückgewonnenes cis-Dimere: 1.057 g
Gefundenes tr-Dimere : 0.291 g
Gefundenes Acenaphthylen : 0.047 g

Ansatz: 1.5 g tr-Diacenaphthylen (3×10^{-3} molar)
1.8 g Benzophenon (5×10^{-2} molar)
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C

Rückgewonnenes tr-Dimere: 1.27 g
Gefundenes Acenaphthylen: 0.124 g

C 3.52 Versuch einer thermischen Spaltung der Dimeren in Gegenwart von Benzophenon

Ansatz: 1 g cis-Diacenaphthylen 3.4×10^{-2} molar
0.5 g Benzophenon 2.75×10^{-2} molar
100 ml Benzol
5 Stdn. am Rückfluß unter Argon gekocht

Das Lösungsmittel wurde von der farblosen Lösung i.Vak. abdestilliert. Der farblose Rückstand bestand nach dem Digerieren mit 20 ml Methanol aus 978 mg cis-Diacenaphthylen vom theoretischen Schmelzpunkt.

Ansatz: 1 g tr-Diacenaphthylen (3×10^{-3} molar)
0.5 g Benzophenon 2.75×10^{-2} molar
100 ml Benzol
5 Stdn. am Rückfluß unter Argon gekocht

Von der farblosen Lösung wurde das Benzol i.Vak. abgezogen. Der Rückstand enthielt nach dem Digerieren in Benzol 983 mg tr-Diacenaphthylen in rein weißen Nadeln.

C 3.61 Belichtung von Acenaphthylen und Benzophenon unter Sauerstoff durch Glas

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 10^{-1} molar
1.8 g Benzophenon 5×10^{-2} molar
200 ml Benzol
3 Stdn. unter einem lebhaften Sauerstoffstrom bei 20°C belichtet

Nach dieser Zeit konnte aus dem eingedampften Belichtungsrückstand weder cis- noch tr-Dimeres isoliert werden.

C 3.62 Belichtung der Dimeren in Gegenwart von Benzophenon unter Sauerstoff

Ansatz: 1.5 g cis-Diacenaphthylen 2.5×10^{-2} molar
1.8 g Benzophenon 5×10^{-2} molar
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C

Zurückgewonnenes cis-Dimere: 0.861 g
Gefundenes Acenaphthylen : 0.553 g

Ansatz: 1.5 g tr-Diacenaphthylen 3×10^{-3} molar
1.8 g Benzophenon 5×10^{-2} molar
200 ml Benzol
2 Stdn. bei 10°C

Zurückgewonnenes tr-Dimere: 1.037 g
Gefundenes Acenaphthylen : 0.311 g

C 4.00 Allgemeine Bemerkungen zu den Versuchen von Teil C 4

Zur Verwendung kamen folgende Substanzen: Acenaphthylen, Durochinon, Benzophenon, tr- u. cis-Diacenaphthylen sowie Benzol. Sie wurden in der Reinheit eingesetzt wie sie auch bei photochemischen Versuchsansätzen vorgelegen hatten. Das Benzol war vor Verwendung eine Stunde am Rückfluß unter Argon gekocht worden.

Die Bestrahlung erfolgte in 100 ml-Kolben aus Jenaerglas, die mit einem argongefüllten Luftballon verschlossen waren. Es bestand dabei allerdings die Möglichkeit, daß durch Diffusion das Argon mit Luft vermischt wurde. Bestrahlungen unter Luft scheinen nach orientierenden Versuchen die tr-Dimerenausbeute zu erhöhen, so daß die angegebenen Ausbeuten von tr-Diacenaphthylen nach Bestrahlung "unter Argon" vielleicht etwas zu hoch liegen.

Die Dosimetrie der Kobaltquelle ergab zur Zeit meiner Versuche eine Aktivität im Innenfeld von 4575 Curie, entsprechend einer absorbierten Energie von 1.305×10^{6} rad/h^{-1}. Bei einer Bestrahlung von 50 Stdn. bedeutet das eine Energiemenge von 4.07×10^{23} eV/100 ccm.

Die Versuche, die im Außenfeld der Kobaltquelle gemacht wurden, sind bei den folgenden Experimenten nicht aufgeführt worden, weil keine Dosimetrie des Außenfeldes von mir gemacht worden ist und somit ein Vergleich der G-Werte nicht möglich war.

C 4.2 Bestrahlung von Benzol

Ansatz: 100 ml Benzol
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt

Nach dieser Zeit war der Ansatz 2-phasig, gelb und trübe. Das nicht umgesetzte Benzol wurde abdestilliert und gaschromatographisch geprüft. Es handelte sich um reines Benzol. Der Rückstand - ein gelbes Öl (412 mg) - wurde in Äther aufgenommen. Bei Zusatz von Methanol konnte ein bräunlicher Niederschlag ausgefällt werden : 116 mg Fp: 80-98°C. Molgew. in Campher: 671

Engt man die meth./äther. Lösung i.Vak. ein, so hinterbleibt ein farbloses Öl (260 mg), aus dem nach einiger Zeit farblose Kristalle heraussublimieren. Nach IR-Spektrum und Schmelzpunkt von 92°C handelt es sich um Diphenyl.

C 4.3 Bestrahlung von Acenaphthylen in Benzol

Ansatz: 3 g Acenaphthylen (2×10^{-1} molar)
100 ml Benzol
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt

460 mg tr-Diacenaphthylen waren ausgefallen und wurden abfiltriert. (Fp: 320°C)

Die gelbe Reaktionslösung wurde i.Vak. eingedampft und der gelbe, ölige Rückstand in Äther aufgenommen. Danach mit Methanol gefällt. Flockiger, gelber Niederschlag wurde abfiltriert (1.57 g), in $CHCl_3$ gelöst und UV-spektroskopisch geprüft: Polymeres,

verunreinigt mit cis-Dimerem. Die Substanz ist amorph und schmilzt unscharf um 218°C.

Die Methanol/Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand in Benzol an Kieselgel (17 Stdn. bei 120°C getrocknet) chromatographiert. Es konnte nur eine gelbe Zone eluiert werden, die 2.27 g Acenaphthylen enthielt. (UV-Spektr., Fp)

Bilanz: 460 mg tr-Dimeres (15.3 % bez. auf einges. Acenaphthylen)
1.57 g cis-Dimeres + Polymeres
2.27 g Acenaphthylen

C 4.4 Bestrahlung von Acenaphthylen in Gegenwart von Durochinon

Ansatz: 3 g Acenaphthylen (2×10^{-1} molar)
1.6 g Durochinon (10^{-1} molar)
100 ml Benzol
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt

Nach dieser Zeit waren 35 mg tr-Dimeres ausgefallen. (Fp: 307°C) Die Lösung wurde nach dem Filtrieren eingedampft und der halbfeste Rückstand mit wenig Äther digeriert. Hierbei blieben noch 130 mg tr-Dimeres ungelöst zurück.

Die Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand in Benzol an Kieselgel (10 Stdn. bei 120°C getrocknet) chromatographiert.

1. Zone: farblos —
2. Zone: gelb 67 mg krist. cis-Dim., farblos Fp:189–200°C
62 mg krist. Acenaphth. (nach UV)
3. Zone: gelb 2.13 g Acenaphthylen
4. Zone: braun 1.32 g Durochinon (nach UV)
5.+ 6. Zone: (eluiert mit Bz/$CHCl_3$ 1:1)
231 mg Durochinon + Addukt
7. Zone: 200 mg Polymeres

Zonen 5 + 6 wurden vereinigt, eingedampft, Rückstand mit wenig Äther versetzt. Äther unlöslich: 35 mg Addukt (Fp: 203–210°C)

Bilanz: 165 mg tr-Dimeres (5.5 % bez.auf einges.Acenaphthylen)
67 mg cis-Dimeres (2.3 % " " " ")
35 mg Addukt (1.1 % " " " ")
1.52 g Durochinon
2.19 g Acenaphthylen
0.20 g Polymeres

C 4.5 Bestrahlung von Acenaphthylen in Gegenwart von Benzophenon

Ansatz: 3 g Acenaphthylen (2×10^{-1} molar)
1.8 g Benzophenon (10^{-1} molar)
100 ml Benzol
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt

Ausgefallenes tr-Dimeres: 109 mg. Reaktionslösung i.Vak. eingedampft. Rückstand (braun, halbfest) mit 20 ml Methanol versetzt, MeOH-Lösung abgegossen, eingedampft. Gelber Rückstand wurde bei -15°C nicht fest. Enthält nach UV-Spektrum Acenaphthylen und Benzophenon, (1.46 g, verworfen).

Der in MeOH unlösliche Rückstand enthielt nach dem Digerieren mit Benzol noch 240 mg tr-Dimeres. Die Benzollösung eingedampft, Rückstand schmierig, halbfest, braun. Auf Zusatz von Methanol und Äther fiel flockiger Niederschlag aus: 337 mg (Polymeres, mit cis-Dimerem verunreinigt nach IR-Spektrum. Fp: 180°C).

MeOH-/Ätherlösung eingedampft. Rückstand nach IR-Spektrum: Acenaphthylen + Polymeres: 961 mg.

Bilanz: 349 mg tr-Dimeres (11.8 % bez. auf einges.Acenaphthylen)
1.46 g Acenaphthylen + Benzophenon
961 mg Acenaphthylen + Polymeres
737 mg cis-Dimeres + Polymeres

C 4.61 Bestrahlung der Dimeren

Ansatz: 1.5 g tr-Dimeres (3×10^{-3} molar)
100 ml Benzol
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt

Nach 22 und 32 Stdn. befand sich immer noch tr-Dimeres in suspendierter Form auf dem Boden des Bestrahlungsgefäßes.

Nach 50 Stdn. wurde die gelbe Lösung filtriert und 682 mg tr-Dimeres erhalten.

Die Reaktionslösung i.Vak. eingedampft, gelber Rückstand mit 25 ml Methanol digeriert. Braunes, zähes Öl in Äther gelöst und mit Methanol gefällt. Dabei 333 mg Niederschlag; diesen mit Benzol digeriert, unlöslich: 144 mg tr-Dimeres. Methanollösung enthielt 664 mg Acenaphthylen.

Benzollösung wurde eingeengt, war schmierig gelb. Auf Zusatz von Äther fiel abermals tr-Dimeres aus: 76 mg. Auf Zusatz von Methanol zur Ätherlösung erhält man 27 mg Polymeres und 88 mg Acenaphthylen.

Bilanz: 902 mg tr-Dimeres (60 % der einges.tr-Dimerenmenge)
664 mg Acenaphthylen (etwas verunreinigt durch Polymeres)
27 mg polymeres Acenaphthylen

4.62

Ansatz: 1.5 g cis-Diacenaphthylen (5×10^{-2} molar)
100ml Benzol
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt

Gelb gefärbte, klare Lösung i.Vak. eingedampft. Rückstand in Äther gelöst, mit wenig Methanol gefällt. Es flockten 130 mg Niederschlag aus, der nach dem Digerieren mit Benzol aus 106 mg cis-Diacenaphthylen (benzollösl. Fp: 210-220°C) und 22 mg tr-Diacenaphthylen bestand.

Auf Zusatz von weiteren 10 ml Methanol zur Ätherlösung fällt eine zweite Fraktion (71 mg, Fp: 175-210°C), die nach IR-Spektrum aus polymerem Acenaphthylen und Verunreinigungen an cis-Dimerem bestand. Eine dritte Fraktion erhielt man, wenn weiter 10 ml Methanol zur Ätherlösung zugesetzt wurden, (61 mg, Fp: 80-105°C).

Die Methanollösung wurde dann eingedampft (950 mg), und der Rückstand an Kieselgel (10 Stdn. bei 120°C getrocknet) chromatographiert. Es ließ sich nur eine gelbe Zone eluieren, die nach IR-Spektrum aus Acenaphthylen bestand, das mit cis-Dimerem und Polymerem verunreinigt war.

Nach dem Abpressen der gelben Schmieren auf Tonteller resultierten 203 mg Acenaphthylen und 22 mg cis-Dimeres.

Bilanz: 22 mg tr-Dimeres (1.5 %)
128 mg cis-Dimeres (8.5 %)
203 mg Acenaphthylen
700-800 mg Polymeres

C 4.71 Bestrahlung der Dimeren in Gegenwart von Benzophenon

Ansatz: 1.5 g tr-Diacenaphthylen (3×10^{-3} molar)
1.8 g Benzophenon (10^{-1} molar)
100 ml Benzol
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt

Während dieser Zeit befand sich stets tr-Dimeres auf dem Boden des Reaktionsgefäßes.

Abfiltriertes tr-Dimeres: 905 mg. Reaktionslösung i.Vak. eingedampft. Rückstand in Äther gelöst. Darin unlöslich: 104 mg tr-Dim. Ätherlösung eingedampft (Rückstand: 2.33 g), in Cyclohexan aufgenommen und an Kieselgel (10 Stdn. bei 120°C getrocknet) chromatographiert.

1. Fraktion: 36 mg gelbes Öl (Polymeres)
2. Fraktion: 209 mg gelbe Kristalle in gelbem Öl (Acenaphthylen + Polymeres)
3. Fraktion: 127 mg Acenaphthylen, enthält 4 mg tr-Dim.
4. Fraktion: 130 mg orangef. Öl (Benzophenon)
5. Fraktion: eluiert mit $CHCl_3$: braungelbes Öl, das nach dem Abpressen auf Tonteller fest wird. Helle Kristalle: Fp: 40-49°C (1.7 g)

Bilanz: 1.009 g tr-Dimeres (66.7 %)
123 mg Acenaphthylen
1.7 g Benzophenon
245 mg Polymeres

C 4.72

Ansatz: 1.5 g cis-Diacenaphthylen (5×10^{-2} molar)
1.8 g Benzophenon (10^{-1} molar)
100 ml Benzol
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt

Die klare Reaktionslösung i.Vak. eingedampft. Rückstand in 30 ml Äther aufgenommen, darin unlöslich: 635 mg cis-Dimeres. Auf Zusatz von Methanol zur Ätherlösung fiel ein flockiger Niederschlag, abfiltriert: 117 mg Polymeres.

Methanollösung eingedampft, Rückstand halbfest, in Benzol aufgenommen, an Kieselgel (19 Stdn. bei 120°C getrocknet) chromatographiert.

1. Zone (gelb): 1 g halbfester Rückstand, enthielt nach dem Abpressen auf Tonteller 122 mg cis-Dimeres (212-232°C). Das gelbe, vom Tonteller aufgesaugte Öl enthielt neben Acenaphthylen vermutlich noch Benzophenon.
2. Zone (gelb): 1.26 g kristallines Benzophenon

Bilanz: cis-Dimeres: 0.757 g
tr-Dimeres: —
Polymeres : 0.117 g
Benzophenon: 1.26 g

C 4.8 Zur Berechnung von G-Werten

Die Berechnung eines G-Wertes für alle Reaktionen von Acenaphthylen bei γ-Bestrahlung ist deshalb unmöglich, weil sich die zurückerhaltene Menge Acenaphthylen nicht genau bestimmen läßt.

Will man trotzdem einen Anhaltspunkt für die Reaktionsfähigkeit des Acenaphthylens haben, so kann man die Anzahl der Moleküle berechnen, die zum tr-Dimeren reagiert haben. Dies ist bei den meisten Versuchen leicht zu machen, da das tr-Dimere in Benzol schwer löslich ist und in ziemlich reiner Form aus dem Bestrahlungsansatz isoliert werden kann.

Eine Bestimmung des G-Wertes für die cis-Dimerenbildung oder eine Polymerisation war wegen experimenteller Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der Produkte für eine Ausbeutebestimmung unmöglich.

Die errechneten G-Werte für die Dimerenbildung sind also nur Relativwerte und liegen zu niedrig.

Die G-Werte für die tr-Dimerenspaltung stellen dagegen einen echten Anhaltspunkt für die strahlenchemischen Reaktionen des tr-Dimeren dar, weil für die Berechnung der Anzahl der reagierenden Moleküle die Differenz zwischen eingesetztem und zurückgewonnem tr-Dimeren berücksichtigt werden konnte.

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 0.02 Mol
100 ml Benzol 1.125 "
50 Stdn. im Innenfeld bestrahlt

Ausbeute tr-Diacenaphthylen: 460 mg 1.5×10^{-3} Mol

Berechnung der Elektronendichten

Benzol C_6H_6 (78) 42 Elektronen/Molekül
2.53×10^{25} Elektronen/Mol
3.24×10^{23} Elektronen/g

Acenaphthylen $C_{12}H_8$ (152.18) 80 Elektronen/Molekül
4.82×10^{25} Elektronen/Mol
3.16×10^{23} Elektronen/g

Wasser H_2O (18) 10 Elektronen/Molekül
6.02×10^{25} Elektronen/Mol
3.34×10^{23} Elektronen/g

Berechnung der Molenbrüche

C_6H_6 ($\rho = 0.8786$) 100 ml = 87.86 g = 1.125 Mol
$C_{12}H_8$ = 3 g = 0.020 "
1.145

Acen.: $\frac{0.02}{1.145} = 0.017$

Benzol: $\frac{1.125}{1.145} = 0.983$

Berechnung der Elektronendichte der Mischung

Benzol : $2.53 \times 10^{25} \times 0.983 = 2.49 \times 10^{25}$ el/Mol
Acenaph. : $4.82 \times 10^{25} \times 0.017 = \frac{0.082 \times 10^{25}}{2.57 \times 10^{25}}$ el/Mol

$\overline{M} = x_1M_1 + x_2M_2 = x_1M_1 + (1-x_1)M_2 = M_2 + x_1 (M_1-M_2)$

$\overline{M} = 79.26$ $\frac{2.57 \times 10^{25}}{26} = 3.24 \times 10^{23}$ el/g Mischung

Dosimetrie der Kobaltquelle

1.4×10^6 rad $\cdot h^{-1}$ 16.3.62 : ca. 4910 C (Curie)
1.305×10^6 rad $\cdot h^{-1}$ 25.9.62 : " 4575 C

Unter Zugrundelegung von 1.305×10^6 rad h^{-1} ergibt sich bei einer Innenfeldbestrahlung von 50 Stdn. für die Dosimeterlösung (Frickelösung):

$$
\begin{aligned}
50 \times 1.305 \times 10^6 &= 65.25 \times 10^6 \text{ rad (65.25 Mrad)} \\
&= 65.25 \times 10^6 \cdot 10^2 \text{ erg} \cdot g^{-1} \\
(1 \text{ erg} = 6.24 \times 10^{11} \text{ eV}) \quad &= 65.25 \times 10^6 \times 10^2 \times 6.24 \times 10^{11} \\
&= 407.16 \times 10^{19} \text{ eV} \\
&= 4.07 \times 10^{21} \text{ eV } g^{-1} \\
&= 4.07 \times 10^{23} \text{ eV/100 ccm}
\end{aligned}
$$

$0.8n\ H_2SO_4 = 1.025\ g/cm^3 = 4.172 \times 10^{21}$ eV cm^{-3}

Von der Frickelösung absorbierte Energie:
in 50 Stdn. 4.17×10^{23} eV/100ccm

Berechnung der von der Mischung absorbierten Energie

Im Bereich von 1.25 MeV hat man nur mit Compton Streugung zu rechnen, Paarbildung und Photoeffekt spielen keine Rolle. Die absorbierten Energien sind den Elektronendichten proportional.

$$
\frac{E_{Fricke}}{E_{Mischg.}} = \frac{D_{Fricke}}{D_{Mischg.}} : E_{Mischung} = \frac{E_{Fricke} \times D_{Mischg.}}{D_{Fricke}}
$$

$$
E_{Mischg.} = \frac{4.17 \times 10^{23} \times 3.24 \times 10^{23}}{3.34 \times 10^{23}}
$$

4.05×10^{23} eV/100 cm^3

Berechnung der Anzahl der zum tr-Cyclobuta-diacenaphthylen reagierenden Moleküle

460 mg (tr-Dimeres) = 1.5×10^{-3} Mol
= 9×10^{20} Moleküle tr-Dimeres

Berechnung des G-Wertes:

$$
G_{tr\text{-}Dim.} : \frac{\text{Anzahl der reag. Mol.}}{4.05 \times 10^{21}} = \underline{\underline{0.207}}
$$

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 0.02 Mol
1.6 g Durochinon 0.01 "
100 ml Benzol 1.125 "
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt
Ausbeute tr-Diacenaphthylen: 165 mg

Elektronendichte Durochinon: $C_{10}H_{12}O_2$ (164.196) 88 Elektronen/Molekül
$= 5.299 \times 10^{25}$ Elektronen/Mol
$= 3.23 \times 10^{23}$ Elektronen/g

Molenbrüche: Dur. $= \frac{0.01}{1.125 + 0.01 + 0.02} = \frac{0.01}{1.155} = 0.00865$

Acen. $= \frac{0.02}{1.155} = 0.0173$

Benzol $= \frac{1.125}{1.155} = 0.974$

Elektronendichte der Mischung:

Benzol: $2.53 \times 10^{25} \times 0.974 = 2.40 \times 10^{25}$
Acenaph.: $4.82 \times 10^{25} \times 0.0173 = 0.083 \times 10^{25}$
Durch.: $5.299 \times 10^{25} \times 0.00865 = 0.046 \times 10^{25}$
2.589×10^{25} el/Mol d. Mischg.

$\overline{M} = 1.42 + 2.63 + 75.97 = 80.02$

$\frac{2.59 \times 10^{25}}{80.02} = 3.24 \times 10^{23}$ el/Mischg.g

Von der Mischung absorbierte Energie: $4.05 \times 10^{21} \times 10^{2}$ eV/100 ccm

Anzahl der reag. Moleküle:

165 mg tr-Dim. $= 5.45 \times 10^{-4}$ Mol
$= 3.28 \times 10^{20}$ Moleküle

Berechnung des G-Wertes:

$G_{tr\text{-}Dim.}: \frac{0.328 \times 10^{21}}{4.05 \times 10^{21}} = 0.081$

Ansatz: 3 g Acenaphthylen 0.02 Mol
1.8 g Benzophenon 0.01 "
100 ml Benzol 1.125 "
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt

Ausbeute: 350 mg tr-Dimeres

Elektronendichte Benzophenon $C_{13}H_{10}O$ (182.2) 96 Elektronen/Molekül
$= 5.78 \times 10^{25}$ Elektronen/Mol
$= 3.17 \times 10^{23}$ Elektronen/g

Molenbrüche:

1.8 g Benzophenon = 0.01 Mol
3 g Acenaphthylen = 0.02 "
100 ml Benzol = 1.125 "
1.155

Benzophenon $: \frac{0.01}{1.155} = 0.0087$

Acenaphthylen $: \frac{0.02}{1.155} = 0.017$

Benzol $: \frac{1.125}{1.155} = 0.974$

Elektronendichte der Mischung:

Benzol : $2.53 \times 10^{25} \times 0.974 = 2.46 \times 10^{25}$
Acenaphthylen : $4.82 \times 10^{25} \times 0.017 = 0.082 \times 10^{25}$
Benzophenon : $5.75 \times 10^{25} \times 0.0087 = \underline{0.05 \times 10^{25}}$
2.592×10^{25} el/Mol Mischg.

$\overline{M} = 1.59 + 2.59 + 75.97 = 80.15$

$D_{Mischg.} = \frac{2.59 \times 10^{25}}{80.15} = 3.23 \times 10^{23}$ el/g Mischg.

Von der Mischung absorbierte Energie: 4.032×10^{23} eV

Anzahl der reag. Moleküle:

350 mg tr-Dim. $= 1.15 \times 10^{-3}$ Mol
$= 6.93 \times 10^{20}$ Moleküle $G_{tr\text{-}Dim.} : \frac{0.693 \times 10^{21}}{4.03 \times 10^{21}} = \underline{\underline{0.171}}$

Ansatz: 1.5 g tr-Diacenaphthylen 5×10^{-3} Mol
100 ml Benzol 1.125 Mol
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt
Ausbeute Acenaphthylen: 664 mg
umges. tr-Dim. : 674 mg

Elektronendichte von tr-Diacenapthylen:

$C_{24}H_{16}$ (304.4) : 160 Elektronen/Molekül
$= 9.635 \times 10^{25}$ Elektronen/Mol
$= 3.17 \times 10^{23}$ Elektronen/g

Berechnung der Molenbrüche:

100 ml Benzol = 87.86 g = 1.125 Mol
1.5 g tr-Dim. = 0.005 "
1.130 "

Benzol: $\frac{1.125}{1.13} = 0.995$

tr-Dim.: $\frac{0.005}{1.13} = 0.0044$

Berechnung der Elektronendichte der Mischung:

Benzol : $2.53 \times 10^{25} \times 0.995 = 2.52 \times 10^{25}$
tr-Dim. : $9.63 \times 10^{25} \times 0.0044 = 0.042 \times 10^{25}$
2.562×10^{25} el/Mol Mischg.

$\overline{M} = 77.61 + 1.34 = 78.95$

$\frac{2.56 \times 10^{25}}{78.95} = 3.25 \times 10^{23}$ el/g Mischg.

Berechnung der von der Mischung absorbierten Energie:

$E = \frac{4.17 \times 10^{23} \times 3.25 \times 10^{23}}{3.34 \times 10^{23}} = 4.06 \times 10^{23}$ eV/100 ccm

Anzahl der zum Acenaphthylen reagierenden Moleküle
(Diese ist hier identisch mit der Anzahl der tr-Moleküle, die reagiert haben.)

664 mg Acenaphthylen = 4.37×10^{-3} Mol
$= 0.0263 \times 10^{23}$ Moleküle
$= 2.63 \times 10^{21}$

$G_{Acen.} = \frac{2.63 \times 10^{21}}{4.06 \times 10^{21}} = \underline{\underline{0.65}}$

Ansatz: 1.5 g tr-Diacenapthylen 0.005 Mol
1.8 g Benzophenon 0.01 "
100 ml Benzol 1.125 "
50 Stdn. Innenfeld bestrahlt
491 mg tr-Dim. umgesetzt

Berechnung der Elektronendichten:

Benzol : 2.53×10^{25} Elektronen/Mol
3.24×10^{23} Elektronen/g

tr-Diacen. : 9.635×10^{25} Elektronen/Mol
3.17×10^{23} Elektronen/g

Benzophenon: 5.78×10^{25} Elektronen/Mol
3.17×10^{23} Elektronen/g

Berechnung der Molenbrüche:

Benzol : 1.125 Mol — Benzol : $\frac{1.125}{1.14} = 0.987$

tr-Dim. : 0.005 " — tr-Dimeres: $\frac{0.005}{1.14} = 0.0044$

Benzoph. : $\frac{0.01 \text{ "}}{1.14}$ — Benzophenon: $\frac{0.01}{1.14} = 0.0088$

Berechnung der Elektronendichte der Mischung:

Benzol : $2.53 \times 10^{25} \times 0.987 = 2.490 \times 10^{25}$
tr-Dim. : $9.64 \times 10^{25} \times 0.0044 = 0.042 \times 10^{25}$
Benzoph. : $5.78 \times 10^{25} \times 0.0088 = \underline{0.051 \times 10^{25}}$
2.583×10^{25} el/Mol Mischg.

$\bar{M} = 78.99 + 1.34 + 1.6 = 79.93$

$\frac{2.583 \times 10^{25}}{79.93} = 3.23 \times 10^{23}$ el/g Mischg.

Berechnung der von der Mischung absorbierten Energie:

$$\frac{4.17 \times 10^{23} \times 3.23 \times 10^{23}}{3.34 \times 10^{23}} = 4.03 \times 10^{23} \text{ eV/100 ccm}$$

Anzahl der reag. Moleküle:

$$491 \text{ mg Acen.} = 3.24 \times 10^{-3} \text{ Mol} = 1.95 \times 10^{21} \text{ Moleküle}$$

$$G_{\text{Acen.}} = \frac{1.95 \times 10^{21}}{4.03 \times 10^{21}} = \underline{\underline{0.482}}$$

Lebenslauf

Am 23. Januar 1933 wurde ich, Ilse-Maria H a r t m a n n , geb. Seeger, als älteste Tochter des Kaufmannes Robert Seeger und seiner Ehefrau Else, geb. Hilterhaus, in Duisburg geboren.

Von April 1939 bis Dezember 1942 besuchte ich die Volksschule in Duisburg, anschließend mit kriegsbedingten Unterbrechungen die Volksschule in Usseln/Waldeck, das Gymnasium in Korbach/Waldeck, die Oberschule in Vlotho/Weser und die Frau-Rath-Goethe-Schule in Duisburg. Hier bestand ich Ostern 1953 mein Abitur.

Im Sommersemester 1953 nahm ich das Chemiestudium an der Leopold-Franzens-Universität in Innsbruck auf und wechselte nach drei Semestern an die Georg-August-Universität in Göttingen. Im Februar 1956 bestand ich dort mein Diplomvorexamen und begann 1958 am org.-chem. Institut unter der Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Musso mit meiner Diplomarbeit über "Autoxydationen von Resorcin in alkalischer und ammoniakalischer Lösung". Im Juni 1959 bestand ich das Diplomhauptexamen mit der Gesamtnote "Gut".

Gesundheitliche Gründe zwangen mich im November 1959, meine unter Herrn Priv.-Doz. Dr. H.Musso begonnene Dissertationsarbeit, der eine Hilfsassistententätigkeit parallel lief, abzubrechen. Ich kehrte nach Mülheim, dem Wohnsitz meiner Eltern zurück.

Seit Februar 1960 arbeite ich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr in der Abteilung Strahlenchemie unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. G.O.Schenck. Im September 1960 begann ich mit meiner Doktorarbeit.

Am 21.4.1964 heiratete ich den Diplomchemiker Willy Hartmann.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren:

Bretschneider, Brockmann, Cremer, Flammersfeld, Franck, Gheri, Glemser, Graeser, Hayeck, Jost, Kramer, Lochs, March, Meyer, Musso, Prior, Rippel, Sander, Schenck, Schlegel, Steinmaurer, Strehlow und Zemann.